MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH-GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT E. SPÄTH-WIEN · P. A. THIESSEN-BERLIN · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

BAND XXV

MIT 61 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 17. DEZEMBER 1938)

WIEN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1938

Mikrochemie

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 40.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Einganges versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskripte sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"
Wien I, Schottengasse 4

bezw. aus **Großbritannien** und den **Dominien** an

Frau Dr. J. W. Matthews, "Ester", Feteham/Leatherhead, England;

aus den **Vereinigten Staaten von Nordamerika** an

Professor A. A. Benedetti-Pichler oder *Professor W. Ehret,*
Chemistry Department, Washington Square College, New York, N. Y./USA.

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache angenommen. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von RM 20.— für den Druckbogen, im Höchstfalle RM 30.—, und 75 unentgeltliche Sonderdrucke.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein und zu diesem Zwecke die Aufnahmebedingungen, die auf Seite 403 dieses Bandes gedruckt sind, beachten.

Verlag von Julius Springer in Wien I

Bei der Schriftleitung sind folgende Beiträge eingelangt:

Almeida, A. G. de. Theoretisches zur Farbanalyse ..... 28. IV. 1938

Almeida, A. G. de. Experimentelle Grundlage zur Bestimmung des Wasserstoffions durch Farbanalyse ..... 28. IV. 1938

Nagel, H. A. A Micro Titrimetric Dry Combustion Method for Carbon. II. A Modified Titration Vessel..... 11. V. 1938

Kroupa, Edith und **F. Hecht.** Beiträge zur Mikro-Mineralanalyse ..... 24. V. 1938

Kroupa, Edith. Mikrogravimetrische Trennung von Zink und Uran ..... 27. V. 1938

Frediani, H. A. und **L. Gamble.** The Microscopical Detection of Rubidium in the Presence of Cesium ..... 31. V. 1938

Niederl, J. B. und **V. Niederl.** Simplified Combustion Tube Filling for Micro Carbon and Hydrogen Determinations ..... 20. VI. 1938

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH-GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT
E. SPÄTH-WIEN · P. A. THIESSEN-BERLIN · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

BAND XXV

MIT 61 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 17. DEZEMBER 1938)

WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1938

Mit dem 1. Oktober 1938 ist die Zeitschrift „Mikrochemie" in den Besitz des Verlages Julius Springer in Wien übergegangen. Damit ist die wohl von der ganzen Fachwelt gewünschte und vom unterzeichneten Verlag seit jeher angestrebte Vereinigung dieser Zeitschrift mit der Zeitschrift „Mikrochimica Acta" möglich geworden. Beide Zeitschriften erscheinen daher von diesem Band ab vereinigt in einer Zeitschrift, und zwar in Fortsetzung der älteren der beiden Zeitschriften, als 25. Band der „Mikrochemie".

Auf Seite 1 bis 227, 267 bis 348, 382 bis 400 des vorliegenden Bandes sind diejenigen Arbeiten veröffentlicht, die von der bisherigen Schriftleitung der „Mikrochemie" (*F. Emich,* Graz, *A. Friedrich,* Wien, *J. Gangl,* Wien, *J. Kisser,* Wien, *H. Lieb,* Graz, *J. Lindner,* Innsbruck, *A. A. Benedetti-Pichler,* New York, *W. F. Ehret,* New York) für den 25. Band der „Mikrochemie" seinerzeit besonders eingefordert und auch von dieser Schriftleitung redigiert worden sind. Im Anschluß hieran finden sich Beiträge, die inzwischen der Zeitschrift „Mikrochemie" und der Zeitschrift „Mikrochimica Acta" eingesandt worden sind. Weitere mittlerweile eingelaufene Arbeiten wurden, um die Ausgabe dieses Bandes nicht hinauszuschieben, für den nächsten Band zurückgestellt. Dieser befindet sich bereits in Vorbereitung und wird dem vorliegenden Band, dessen Gesamtredaktion von *F. Hecht,* Wien, besorgt wurde, in aller Kürze folgen.

Schriftleitung und Verlag
der
Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta

Inhaltsverzeichnis

Seite

Denigès, G. Emploi des solutions argentiques ammoniacales en analyse qualitative micro-cristalline 1

Rosenthaler, L. Über die Zusammensetzung von Drogenaschen. V. ... 5

Martini, A. Das 2,4-Dinitro-Alphanaphthol (Martiusgelb) als mikrochemisches Reagens auf die Kationen Tl(III) und Co(II) 9

Kocsis, E. A. Nachweis von Eisen und Uran mittels Tüpfelreaktion .. 13

Schams, O. Über die mikrokolorimetrische Bestimmung des Aluminiums in Pflanzenaschen 16

Alber, H. K. Hygroscopic Substances in Microanalysis. Part I 47

Hynes, W. A. and **L. K. Yanowski.** Studies on the Application of Salts of Complex Ions to the Microscopic Detection of Anions. V 57

Yanowski, L. K. and **W. A. Hynes.** Studies on the Application of Salts of Complex Ions to the Microscopic Detection of Anions. VI 61

Tiedcke, C. Die Mikrochemie in den Vereinigten Staaten von Amerika 65

Langer, A. Acridinkomplexe in der Mikroanalyse 71

Hoffmann, E. Bestimmung geringer Sauerstoffmengen in Argon bis 0,002 Volumsprozent 82

Lauersen, F. Neue Methoden zur Durchführung klinischer Intermediär-Stoffwechselstudien 85

Mika, J. Über die zu elektrometrischen Mikrotitrationen geeigneten Büretten. I. Mitteilung 109

Dubský, J. V., V. Šindelář und **V. Černák.** Systematischer Ausbau der Atomgruppen in der analytischen Chemie. III 124

Niederl, Joseph B., Victor Niederl and **Marja Eitingon.** Standard Solutions in Quantitative Organic Microanalysis 143

Teisinger, J. Mikropolarographische Bestimmung von Nitrobenzen im Blut 151

Kisser, J. und **L. W. Sekyra.** Der diagnostische Wert des mikroskopischen Aschenbildes der wichtigsten heimischen Hölzer 157

Alber, H. K. Hygroscopic Substances in Microanalysis. Part II 167

Canal, F. Besprechung wichtiger und schwerer zugänglicher mikrochemischer Literatur 182

Ghimicescu, Gh. et **Gh. Kotcis.** Microdosage du manganèse dans le vin 184

Ghimicescu, Gh. et **M. Gheorghiu-Vieriu.** Microdosage de la tannine dans le vin 187

Semerano, G. L'analisi polarografica delle leghe ultraleggere a base di magnesio 192

Seite

Lindner, J. Zur Verwendung des Bleisuperoxyds in der Mikro-Elementaranalyse ... 197

Hernler, F. und **R. Pfeningberger.** Elektroanalyse mit kleinen Substanzmengen. II. Mitteilung ... 208

Forche, H.-E. Vereinfachung der polarographischen Methode durch Einführung des „Stufenquotienten" ... 217

Sabalitschka, Th. und **R. Crzellitzer.** Sublimatmikrokonzentrationen und Stärkeabbau durch Speichelamylase ... 225

Abrahamczik, E. Zur Bestimmung geringer Mengen von Schwermetallen in Wässern ... 228

Krumholz, P. Notiz über einige neue Formen von Mikromeßgeräten ... 242

Krumholz, P. Eine neue Anordnung zur elektrometrischen Mikromaßanalyse ... 244

Diemair, W., H. Riffart und **E. Schmelck.** Über die Bestimmung der p-Oxybenzoesäure und ihrer Ester in Lebensmitteln ... 247

Frehden, O. und **K. Fürst.** Die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln (VI) ... 256

Szebellédy, L. und **M. Ajtai.** Die Aktivierung der katalytischen Reaktionen des Vanadins mit Kaliumhydrotartrat ... 258

Fleury, P. A propos des mémoires de MM. *F. Rappaport, I. Reifer* et *H. Weinmann* ... 263

Rappaport, F. Erwiderung auf die Bemerkungen von Herrn *P. Fleury* 265

Hernler, F. und **R. Pfeningberger.** Mikro-Halogenbestimmungen: Fluor und Chlor (Sammelreferat) ... 267

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 349

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften ... 382

Buchbesprechungen ... 396

Emploi des solutions argentiques ammoniacales en analyse qualitative micro-cristalline.

Par

G. Denigès.

Professeur Honoraire de la Faculté de Médecine de Bordeaux.

(Eingelangt am 13. April 1938.)

Si un très grand nombre d'anions sont insolubilisés par les solutions argentiques, c'est plutôt exceptionnellement que les précépités formés revêtent, immédiatement, la forme cristalline; c'est par un artifice de dissolution à l'état de complexes argentiques, dans une quantité suffisante d'ammoniaque, et par évaporation ultérieure qu'on arrive à obtenir, sous forme cristallisée, le sel d'argent correspondant.

Cette technique limite beaucoup le champ d'action du procédé en rendant ce dernier inapplicable, le plus souvent, aux très petites doses d'anions à combinaisons argentiques insolubles; en outre, elle est d'une complication manifeste par rapport aux modes ordinaires d'obtention directe des micro-cristaux.

Elle ne peut donc être que d'un usage restreint. Or, il est possible de réaliser, d'emblée, l'état cristallin cherché en tenant compte des faits suivants:

Les précipités amorphes et se comportant comme des floculats colloïdaux de la plupart des sels d'argent insolubles dans l'eau, dont le chlorure d'argent est le type, sont plus solubles dans l'ammoniaque que les mêmes sels d'argent lorsque ceux-ci ont revêtu la forme cristalline, ce qui est, d'ailleurs, conforme aux lois générales de solubilité.

Ces solutions, formées par des complexes ammoniés, sont en équilibre instable et tendent à se dissocier, plus ou moins complètement, sous des influences diverses et notamment sous celle de simples vibrations mécaniques, en fournissant une partie, tout au moins, du sel d'argent correspondant, cristallisé.

On peut le prouver de la manière suivante: au mélange de volumes égaux d'une solution de nitrate d'argent à 3%, par exemple, et de chlorure de sodium à 2%, on incorpore une quantité d'ammoniaque cinq fois normale représentant 1 fois $^1/_2$ le volume du mélange de chlorure et de nitrate. Le précipité caillebotté, de chlorure d'argent formé, se dissout à peu près complètement et c'est à peine si quelques grumeaux de ce sel persistent dans le récipient, un tube à essai, par exemple.

On décante, dans un verre à précipité, le liquide clair surnageant et on l'agite vigoureusement avec une baguette de verre: il se trouble bien vite et dépose des cristaux microscopiques de chlorure d'argent.

On arrive, encore plus rapidement, au même résultat en déposant une goutte de ce même liquide clair sur une lame de verre. En examinant, aussitôt, cette goutte au microscope et sans la couvrir d'une lamelle, on la trouve parsemée de cristaux surtout à la périphérie, car ici, à l'action mécanique occasionnée par le transport sur la lame de verre, s'ajoute la rupture d'équilibre provenant des modifications de tension superficielle des divers points de la goutte.

Il ne peut s'agir d'évaporation de la goutte et d'abaissement de son titre en ammoniaque car la réaction est quasi instantanée. D'ailleurs, on a des résultats du même ordre avec une solution renfermant 25% de plus d'ammoniaque, pour les mêmes doses de sel d'argent et de chlorure de sodium.

Il en est ainsi avec tous les sels d'argent insolubles dans l'eau mais solubles dans l'ammoniaque, toutefois avec des variations dans la dose utile de cette base suivant l'anion envisagé, la condition suffisante étant que cette dose soit voisine de celle qui est nécessaire pour dissoudre, strictement, le sel argentique amorphe correspondant.

Partant de là, on a un moyen nouveau, très général et très précieux, d'obtenir spontanément, d'emblée cristallins, une foule de sels d'argent dont l'aspect et la forme permettent une caractérisation rapide et commode de l'anion qu'ils renferment. Cela peut être particulièrement intéressant pour des déterminations *in situ*, au microscope, sur des coupes végétales ou animales, de sels alcalins solubles mais dont le dérivé argentique ne l'est pas, tels que les chlorures.

Le milieu colloïdal ne s'oppose pas à cette formation cristalline; l'exemple qui suit est tout à fait probant à cet égard.

A une gouttelette de sérum sanguin, placé sur une lame de verre, on incorpore une gouttelette de même volume, environ, d'une solution d'azotate d'argent à 3%, additionnée d'une fois et demi son volume d'ammoniaque. Après deux minutes, au moins, on examine la préparation au microscope — sans la couvrir d'une lamelle — d'abord à la périphérie, puis dans les parties plus centrales et on aperçoit de nombreux cristaux cubiques, tétraédriques ou mâclés en croix de chlorure d'argent qu'aucun autre procédé, même beaucoup plus compliqué, ne permettrait d'obtenir avec une si petite dose de chlorures diffusée dans un tel excès de matières albuminoïdes.

Lorsqu'on voudra appliquer le procédé, en général, le réactif sera préparé, extemporanément, en ajoutant à quelques centimètres cubes d'une solution mère de nitrate d'argent, à 3% environ, de l'ammoniaque à dose un peu variable avec l'anion à identifier. Ainsi, avec les ions chromique, phosphoreux, méthylarsinique, par exemple, il convient d'ajouter la quantité d'ammoniaque strictement nécessaire pour faire disparaître le

précipité d'oxyde d'argent d'abord formé; pour les ions phosphorique, arsénique, atoxylique, molybdique, une quantité double; pour l'ion chlore, la quantité doit être, le plus souvent, au moins quadruple et, pour l'ion brome, au moins douze fois plus grande.

L'ion ferrocyanogène lui-même, dont la combinaison argentique est insoluble dans l'ammoniaque, peut-être directement obtenu à l'état de ferrocyanure d'argent cristallisé par addition, à ses dérivés salins solubles, de nitrate d'argent ammoniacal mais à la condition d'avoir ajouté, à la solution argentique réactif, au moins deux fois son volume d'ammoniaque.

La technique à employer pour l'obtention extemporanée des cristaux de sels d'argent, par la méthode que nous venons d'indiquer est des plus simples. Elle consiste à mélanger une gouttelette d'une solution de nitrate d'argent ammoniacal au titre, en ammoniaque, optimum pour le cas considéré et une gouttelette de l'ion qu'on se propose de déterminer, apporté à l'état de solution saline (1 à 10%, au plus); ou, encore, à déposer la même quantité de réactif argentique ammoniacal sur des parcelles solides de l'ion salifié ou bien sur le résidu abandonné par l'évaporation d'une solution de ce dernier.

Cas des acides organiques. Les acides volatils, de la série acétique, se décèlent fort bien en appliquant cette méthode, de la manière suivante: Une goutte d'azotate d'argent ammoniacal, sans excès d'ammoniaque est suspendue — sous lame de verre — dans l'atmosphère de l'acide à identifier, pendant quelques minutes.[1] Puis, sans couvrir d'une lamelle, on examine la préparation à un grossissement de 150 à 200 diamètres.

L'acide formique donne, ainsi, de larges lamelles rhombiques souvent groupées autour d'un axe, à la façon d'une roue à aubes et présentant, parfois, les phénomènes d'irisation des lames minces.

L'acide acétique fournit des groupements cristallins ayant l'aspect de deux fers de lance étroits, finement barbelés et réunis par leur base. Souvent, leur point de jonction est entre-croisé de deux autres groupements analogues, plus courts et plus larges mais réunis par leurs sommets au centre du système.

Quant à l'acide propionique, il donne de longues aiguilles lancéolées, etc. etc.

Les résultats cherchés sont obtenus en moins d'une demi-minute, pour les deux premiers de ces acides, un peu plus lentement, pour le troisième. En tout cas, il est bon, pour tous, que le contact des vapeurs et du réactif soit prolongé pendant, au moins, deux minutes.

Les acides organiques volatils salifiés que déplace l'acide sulfurique,

[1] Il suffit, pour cela, de mettre quelques gouttes (une goutte à la rigueur) de l'acide à identifier, dans un petit récipient de verre, cylindrique, à fond plat, de 15 à 20 millimètres de hauteur et de diamètre qu'on recouvre d'une lame de verre après l'avoir munie, en son milieu, d'une gouttelette du réactif argentique ammoniacal.

tels que l'acide acétique, peuvent être très aisément identifiés par cette méthode. Ainsi, une petite quantité d'un acétate quelconque, divisée dans le petit récipient de verre sus-indiqué, dans quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, décèle rapidement son ion acétique par la production de cristaux typiques d'acétate d'argent se formant dans une goutte de réactif argentique ammoniacal suspendue sous une lame de verre dont on aura couvert l'orifice du dit récipient.

Pour les acides dont la volatilité est moindre, il est préférable d'opérer suivant la méthode générale, c'est-à-dire en faisant diffuser, dans une goutte de nitrate d'argent ammoniacal, une gouttelette de solution aqueuse à 5—10% de l'acide à identifier soit libre, soit salifié, à la condition que le métal de ce sel ne soit pas insoluble dans l'ammoniaque.

Dans le cas où l'on ne possède qu'une solution très diluée de l'acide à identifier, il sera nécessaire de sursaturer cette solution d'ammoniaque et de la concentrer à un petit volume qu'on pourra même, dans le cas des très grandes dilutions, achever d'évaporer sur une surface réduite d'une lame de verre, à une douce température. Le résidu final, recouvert d'une goutte de réactif argentique, fournira, alors, les cristaux cherchés.

Annexe. — On peut, dans une certaine mesure, rattacher à cette méthode celle que nous allons décrire et qui repose sur les faits suivants:

Nous avons constaté qu'un très grand nombre d'acides organiques, notamment les acides de la série acétique, qui mis en contact avec une solution *neutre* de nitrate d'argent ne l'insolubilisent pas, fournissent au contraire, très rapidement, avec elle, un précipité microcristallin s'ils ont été au préalable neutralisés — même très partiellement — par l'ammoniaque. En un mot, des traces, presque, d'un sel ammoniacal d'un tel acide, même mélangées à un grand excès de ce même acide libre, suffisent à réaliser le sel d'argent correspondant qui ne se formerait pas en présence de cet acide pur.[2]

Si l'on veut utiliser cette technique à l'identification d'un de ces acides, il suffira d'en prélever une fine gouttelette à l'aide de l'extrémité de l'effilure d'une baguette de verre et de la maintenir durant quelques instants (en général une dizaine de secondes suffisent) dans une atmosphère ammoniacale (celle, par exemple, d'un poudrier renfermant un cinquième à un quart de son volume d'ammoniaque) et, enfin de l'apporter sur une goutte d'une solution de nitrate d'argent, à environ 3%, placée sur une lame de verre, pour voir apparaître bien vite, au microscope, de petits cristaux d'aspect variable suivant l'acide examiné.

---

[2] Il est cependant des acides (tels que l'acide oxalique, même en solution très diluée; et l'acide fumarique en solution saturée, à 0,8% environ) qui donnent directement des cristaux avec NO_3Ag, en solution neutre. Par contre, l'acide maléique, même en solution saturée (environ 12%) n'insolubilise l'argent que si la solution de son nitrate a été neutralisée — au moins partiellement — par l'ammoniaque.

Über die Zusammensetzung von Drogenaschen V.[1]

Von

L. Rosenthaler, Bern.

(Eingelangt am 23. April 1938.)

In dieser Abhandlung wird über die Zusammensetzung der Asche von zwölf Drogen berichtet, die dem Handel entnommen waren und als typische Handelsware zu betrachten sind, wie sie für diese von Gesichtspunkten der Drogenkunde aus unternommene Untersuchungsreihe nötig ist. Aus den Ergebnissen können deswegen Folgerungen pflanzenphysiologischer Art[2] nur mit den durch die Art des Materials gegebenen Einschränkungen gezogen werden. Weitere Einschränkungen ergeben sich daraus, daß die Zusammensetzung der Aschen von dem Standort abhängig ist, auf dem sich die die Drogen liefernden Pflanzen befanden, und daß das Auffinden solcher Elemente, die nur in sehr geringer Konzentration vorkommen, auch von der Menge der Asche abhängt, die zur Untersuchung verwendet werden konnte. Wir wissen ja einerseits,[3] daß wahrscheinlich alle chemischen Elemente in allen irdischen Substanzen vorkommen und wissen anderseits, daß die Pflanze „zwar ein Elektionsvermögen, aber kein Exklusionsvermögen" besitzt.[4] Es gilt deshalb für die Aschenanalyse dasselbe, was *J. Noddack*[3] für die Mineralanalyse sagt: „Man wird nicht bei jeder Mineralanalyse auf alle Elemente prüfen können, aber man wird wenigstens nach den Elementen suchen müssen, deren Vorkommenswahrscheinlichkeit eine gewisse Größe übersteigt." Man wird deshalb unmöglich erwarten können, Elemente, die nur in sehr geringer Konzentration vorkommen, etwa in den 12,5 g Asche aufzufinden, die aus $4^1/_2$ kg Guajakholz erhalten wurden.

Schließlich mag noch darauf hingewiesen werden, daß quantitative Untersuchungen das Bild der Ergebnisse wesentlich abwechslungsreicher und deshalb auch charakteristischer erscheinen ließen als lediglich quali-

---

[1] Vorhergehende Mitteilung in Pharmac. Acta Helv. **13**, Nr. 7/8 (1938).

[2] Vgl. *L. Rosenthaler* und *G. Beck*, Mikrochemie, *Molisch*-Festschrift, 366 (1936).

[3] *J. Noddack*, Angew. Chem. **49**, 835 (1936).

[4] *A. Frey-Wyssling*, Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen. Berlin 1935; s. auch *D'Ans*, Angew. Chem. **50**, 175 (1937).

tative. Denn schon diese lassen durch den Ausfall der Reaktionen erkennen, daß selbst so verbreitete Elemente wie Phosphor, Aluminium, Nickel, Barium und Natrium in den Aschen der Drogen doch in sehr ungleichen Konzentrationen vorkommen.

Analytisches.

In Ergänzung des bereits früher[5] über die angewandten mikrochemischen Nachweisverfahren Angegebenen sei noch folgendes mitgeteilt:

Zinn. Nachdem es sich gezeigt hat,[6] daß die früher zum Nachweis des Zinns benützte Kakothelin-Reaktion nicht eindeutig ist und besonders durch das sich analog verhaltende Molybdän gestört wird, wurde ein Verfahren ausgearbeitet,[7] das wenigstens die Unterscheidung von Zinn und Molybdän dadurch ermöglicht, daß mit ersterem die Kakothelin-Reaktion nicht mehr eintritt, wenn man vorher Quecksilber(II)-chlorid hinzugefügt hat.

Vanadin. Neben der früher benützten Anilinschwarz-Reaktion von *Witz* und *Osmond* wurde noch die Reaktion von *F. Ephraim*[8] herangezogen: Reduktion des fünfwertigen Vanadins durch Kochen mit Salzsäure, Oxydation des Reduktionsproduktes mit Eisen(III)-chlorid und Nachweis des entstandenen Eisen(II)-chlorids mit Dimethylglyoxim und Ammoniak.

Uran. Der Schwefelammoniumniederschlag wurde vor der weiteren Verarbeitung mit einer Lösung von Ammoncarbonat ausgezogen und der Auszug nach Konzentrieren im ultravioletten Licht auf die charakteristische Fluorescenz geprüft.

Gallium. Der bei der üblichen Aufarbeitung des Schwefelammoniumniederschlages erhaltene Niederschlag von Aluminiumhydroxyd, der bei Anwesenheit von Gallium auch dieses enthält, wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde ausgeäthert. Der Rückstand des ätherischen Auszuges wurde mit Morin und Fluorid auf Gallium geprüft (*G. Beck*[9]).

Mangan. Neben der Manganatschmelze wurde die Überführung in Permanganat durch Erhitzen der schwefelsauren Lösung mit Natriumperjodat[10] herangezogen, ein sehr einfaches Verfahren.

Tantal und *Niob* wurden nach dem Verfahren von *A. R. Powell* und *W. R. Schoeller*[11] gesucht. Der in Königswasser unlösliche Teil der Asche wird mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen. Der mit einer gesättigten Lösung von Ammonoxalat erhaltene Auszug der Schmelze wird mit 2%iger Tanninlösung und, wenn nötig, noch mit Ammoniak versetzt. Mit Niob entsteht ein orangefarbener oder rötlicher, mit Tantal ein schwefelgelber Niederschlag.

Bor. Zum Nachweis wurde neben der Flammenreaktion die Rufiansäurereaktion[12] herangezogen. Wenn letztere bejahend, erstere verneinend ausfiel, werden Spuren von Bor angegeben.

[5] *L. Rosenthaler* und *G. Beck*, Mikrochemie, *Molisch*-Festschrift, 369 (1936).
[6] *G. Beck*, Mikrochim. Acta **2**, 287 (1937).
[7] *L. Rosenthaler*, Mikrochim. Acta **3**, 190 (1938).
[8] *F. Ephraim*, Helv. chim. Acta **14**, 1266 (1931).
[9] *G. Beck*, Mikrochemie **20**, 194 (1936).
[10] *H. H. Willard* und *L. H. Greathouse*, Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 2366 (1917).
[11] *A. R. Powell* und *W. R. Schoeller*, Analyst **50**, 485 (1925).
[12] *L. Rosenthaler*, Mikrochemie **23**, 196 (1937).

Ergebnisse.

Quebracho-Holz (rot) (aus 4 kg Droge 54 g Asche).

Wismut, Blei, Kupfer, Arsen, Antimon (Spuren), Nickel (Spuren), Mangan, Eisen, Aluminium, Vanadin, Barium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium.

Chlorid, Sulfat,[13] Phosphat, Nitrit, Nitrat, Borat, Carbonat, Silikat (wenig).

Fernambuk-Holz (aus $4^3/_4$ kg Droge 180 g Asche).

Kupfer, Arsen (Spuren), Nickel (Spuren), Zink, Mangan, Eisen, Aluminium (viel), Gallium (Spuren), Titan, Barium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium.

Chlorid, Sulfat (Sulfid),[14] Phosphat, Nitrit (Spuren), Nitrat, Borat, Fluorid, Carbonat, Silikat.

Guajak-Holz (aus 4,5 kg Droge 12,5 g Asche).

Wismut, Kupfer, Arsen (Spuren), Molybdän, Mangan, Zink, Eisen, Aluminium, Barium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium.

Chlorid, Sulfat (Sulfid), Borat (Spuren), Fluorid, Phosphat, Carbonat.

Sassafras-Holz (aus 4,5 kg Droge 60 g Asche).

Kupfer, Arsen, Antimon (Spuren), Mangan, Zink, Eisen, Aluminium (viel), Nickel, Titan, Barium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium, Lithium.

Chlorid, Sulfat, Nitrit, Phosphat, Borat, Silikat, Carbonat.

Rotes Santel-Holz (aus 4,5 kg Droge 40 g Asche).

Wismut, Kupfer, Arsen (Spuren), Mangan, Nickel, Eisen, Aluminium, Titan, Barium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium.

Chlorid, Sulfat (Sulfid), Nitrat, Phosphat, Borat, Silikat, Carbonat.

Sagrada-Rinde (aus 3,5 kg Droge 200 g Asche).

Blei (Spuren), Kupfer, Arsen (Spuren), Antimon (Spuren), Vanadin, Mangan, Nickel, Aluminium, Eisen, Tantal, Niob, Barium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium.

Chlorid, Sulfat (Sulfid), Nitrit, Phosphat, Borat, Silikat (wenig), Carbonat.

---

[13] Gegen die Angabe von Sulfat kann eingewendet werden, daß die Veraschung mit Hilfe von Leuchtgas vorgenommen wurde. Da jedoch kein Zweifel darüber besteht, daß Schwefel ein regelmäßiger Pflanzenbestandteil ist, wurde davon Abstand genommen, eine weitere Veraschung mit einer schwefelfreien Heizquelle vorzunehmen.

[14] Auf Sulfid, da nur eine Nebenform des Schwefels, wurde nur geprüft, wenn das mit Salzsäure entwickelte Gas nach Schwefelwasserstoff zu riechen schien.

Frangulo-Rinde (russische) (aus 3 kg Droge 190 g Asche).

Wismut (Spuren), Kupfer, Vanadin, Mangan, Nickel, Aluminium, Zink, Titan, Eisen, Barium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium.

Chlorid, Bromid (Spuren), Sulfat, Nitrit, Nitrat, Phosphat, Borat, Silikat, Carbonat.

Chinesischer Zimt (aus 3,5 kg Droge 92 g Asche).

Wismut (Spuren), Blei (Spuren), Kupfer, Vanadin, Mangan, Nickel, Aluminium, Eisen, Titan, Tantal, Niob, Barium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium.

Chlorid, Sulfat, Nitrit (wenig), Phosphat, Borat, Silikat, Carbonat.

Ceylon-Zimt (aus 3,5 kg Droge 162 g Asche).

Wismut, Kupfer, Arsen, Mangan, Zink (wenig), Eisen, Aluminium (viel), Titan, Nickel (wenig), Barium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium. Vielleicht Spuren von Uran.

Chlorid, Bromid (Spuren), Fluorid (wenig), Sulfat (Sulfid), Nitrit, Phosphat, Silikat, Carbonat.

Kondurango-Rinde (aus 2 kg Droge 255 g Asche).

Wismut, Kupfer, Zinn, Arsen, Mangan, Zink, Eisen, Aluminium, Barium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium.

Chlorid, Bromid (Spuren), Sulfat (Sulfid), Phosphat, Borat, Silikat, Carbonat.

Eichen-Rinde (aus $1^3/_4$ kg Droge 122 g Asche).

Wismut, Kupfer, Zinn, Vanadin (Spuren), Cer, Mangan, Zink, Eisen, Nickel, Aluminium, Barium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium.

Chlorid, Bromid (Spuren), Nitrit, Nitrat, Phosphat, Sulfat, Silikat, Carbonat.

Granat-Rinde (aus $1^1/_4$ kg Droge 290 g Asche).

Wismut, Kupfer, Arsen, Mangan, Nickel (Spuren), Vanadin, Eisen, Aluminium, Titan, Barium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium, Lithium.

Chlorid, Bromid (Spuren), Sulfat (Sulfid), Phosphat, Silikat, Carbonat.

Der Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der bernischen Hochschule danke ich auch an dieser Stelle für den mir für diese Untersuchung gewährten Beitrag.

Das 2,4-Dinitro-Alphanaphthol (Martiusgelb) als mikrochemisches Reagens auf die Kationen Tl(III) und Co(II).

Von

A. Martini.

Instituto de Investigaciones Microquímicas, Universidad Nacional del Litoral, Rosario, Argentinien.

(Eingelangt am 25. April 1938.)

Die Neigung der Nitroverbindungen der aromatischen Reihe, mit verschiedenen organischen Gruppen und einigen Metallsalzen Komplex-

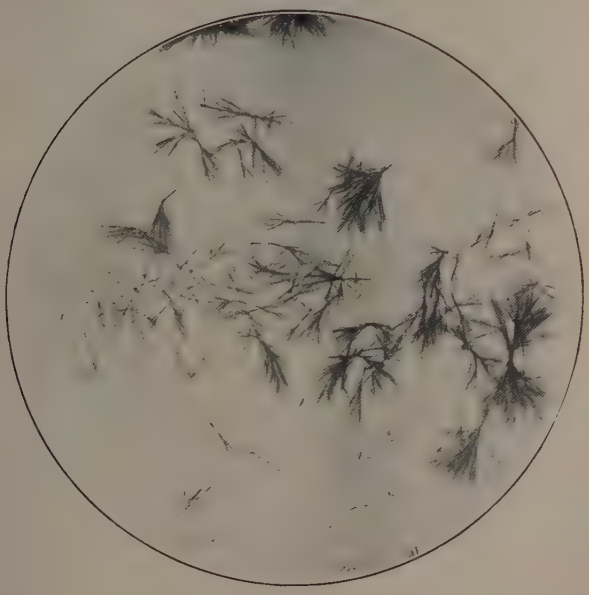


Abb. 1.

verbindungen zu bilden, ist allgemein bekannt. Darauf fußend, wurde versucht, festzustellen, welche Wirkung das 2,4-Dinitro-Alphanaphthol einerseits auf einige Alkaloide, anderseits auf verschiedene Metallsalze

ausübt. Mit den zu diesem Zweck verwendeten Alkaloiden (Morphiumchlorid, Chininsulfat, Yohimbinchlorid usw.) wurden nur amorphe Niederschläge erhalten, die mikrochemisch nicht verwertbar waren. Mit Metallsalzen brachten die Versuche, mit Ausnahme von Tl und Co, negative Ergebnisse.

Da das Martiusgelb wenig wasserlöslich ist, wurde versucht, eine konzentrierte Lösung des Martiusgelb in Pyridin herzustellen, die dann mit

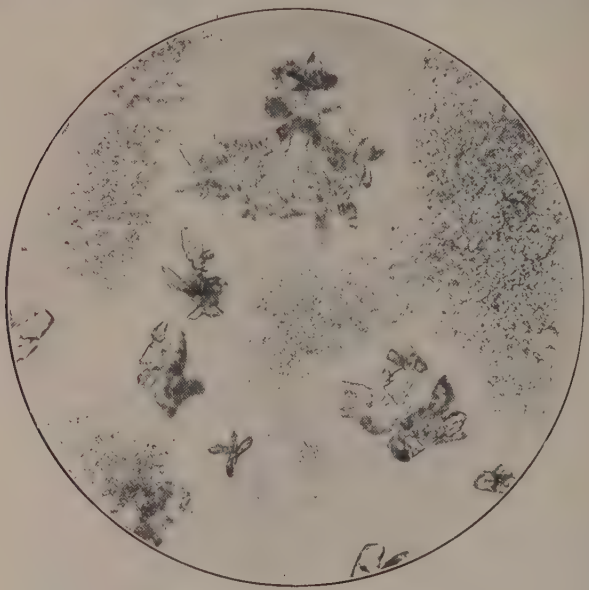


Abb. 2.

drei Teilen destillierten Wassers verdünnt wurde. Dieses Reagens benutzte ich für die nachfolgend beschriebenen Versuche.

Einem Mikrotropfen (0,01 ccm) einer Thalliumnitratlösung (1 : 1000) setzte ich auf einem Objektträger einen gleichen Tropfen des vorerwähnten Reagens zu und brachte die Mischung mit einem Glasstäbchen rasch in Bewegung. Nach wenigen Augenblicken schied sich, ausgehend vom Rand zur Mitte der Flüssigkeit, eine Menge orangegelber Partikelchen aus, die sich unter dem Mikroskop als nadelförmige Prismen gleicher Farbe, in Garben- oder Sternform angeordnet, erwiesen (Abb. 1). Bei Feststellung der Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion ergaben sich unter Anwendung von Thalliumnitratlösungen von 1 : 2000, 1 : 5000 usw. einwandfrei positive Resultate zu 0,04 Mikrogramm Thallium und einer Grenzkonzentration 1 : 100000. Bei so außerordentlichen Verdünnungen empfiehlt es sich aber,

die Reaktion mit dem Rückstand eines völlig abgedunsteten Tropfens vorzunehmen oder, im anderen Falle, die Methode des Kollodiumeinschlusses (*Martini-Winckelmann*)[1] anzuwenden. — Die Umkehrung der Reaktion zur mikro-kristalloskopischen Erkennung des Martiusgelb in sehr verdünnten Lösungen brachte bei Verwendung einer gesättigten Lösung von Thalliumnitrat ebenfalls ein positives Ergebnis. — Unter Anwendung der obenerwähnten Technik bilden sich bei Zusatz von Martiusgelb-Pyridin-

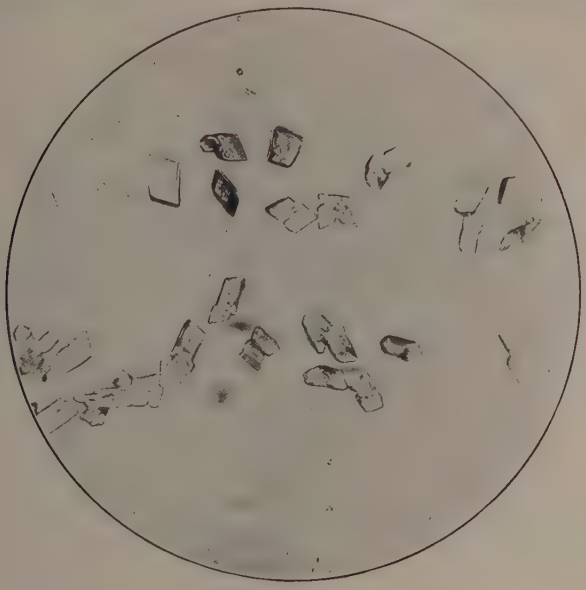


Abb. 2 „bis".

Lösung zu einer Thalliumnitratlösung 1 : 10000 die in Abb. 1 wiedergegebenen Mikrokristalle. Nach Hinzufügen eines Tropfens 10%iger wäßriger Kochsalzlösung sieht man bei mikroskopischer Betrachtung, wie sich längs der nadelförmigen Prismen kleine farblose Würfel von TlCl bilden, wie Perlen eines Rosenkranzes aneinandergereiht. Bei diesem Vorgang verschwinden allmählich die Nadeln (topochemische Reaktion). — Eine andere charakteristische und sehr empfindliche Reaktion wurde mit Kobaltsalzen erhalten. Gibt man einer Kobaltchloridlösung (1 : 1000) die im vorstehenden beschriebene Martiusgelblösung zu, bei gleichem *modus operandi* wie für die Erkennung des Kations Tl, so bildet sich zunächst ein reichlicher Niederschlag von gelber Farbe, der sich unter dem Mikro-

[1] *A. Martini*, Mikrochemie **7**, 236 (1929); — *J. Winckelmann*, Mikrochemie **14**, 171 (1934).

skop als amorph erweist. Nach einigen Sekunden beobachtet man die Bildung zahlreicher gelber, leicht orangefarbiger Kristalle, die zu Rosetten vereinigt sind (Abb. 2); nach und nach verschwindet der amorphe Niederschlag und an seiner Stelle verbleiben kurze Prismen gleicher Färbung (Abb. 2 „bis"). Empfindlichkeit bis zu 0,5 Mikrogramm und Konzentrationsgrenze 1 : 10000. — Da das Martiusgelb auf Nickelsalze negativ reagiert, wurde versucht, ob in einer Mischung, in der beide Kationen im Verhältnis 1 (Co) zu 100 (Ni) enthalten sind, Kobalt mittels des genannten Reagens noch nachweisbar sei. Zu diesem Zweck brachte ich einen Makrotropfen (0,03 ccm) einer im eben erwähnten Verhältnis hergestellten Lösung von Kobaltchlorid und Nickelnitrat auf einen Objektträger und legte in die Mitte des Tropfens einige Asbestfasern. Dann wurde von der einen Seite mittels eines Glasstäbchens ein Tropfen wäßrig-alkoholischer Lösung von Dimethylglyoxim zugefügt, die sofort einen roten Niederschlag ergab, und von der entgegengesetzten Seite ein Tropfen Martiusgelb-Pyridin-Lösung, die nach wenigen Augenblicken einen gelben Niederschlag erzeugte. Die mikroskopische Betrachtung der Niederschläge ließ in dem erstgenannten die bekannten roten, nadelförmigen Prismen des Nickel-Dimethylglyoxims und im zweiten die für das Kation Co(II) typischen Kristalle erkennen, die in den Abb. 2 und 2 „bis" wiedergegeben sind.

Nachweis von Eisen und Uran mittels Tüpfelreaktion.

Von

E. A. Kocsis.

Mitteilung aus dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität Szeged, Ungarn. Vorstand: Prof. Dr. *A. v. Kiss.*

(Eingelangt am 30. April 1938.)

Im Verlauf von Untersuchungen gelangte ich zu dem Ergebnis, daß sowohl Quercetin[1] als auch Quercitrin[2] sich zum Nachweis einiger Ionen durch Tüpfelreaktion eignen, da sie mit diesen charakteristische Farben und Erscheinungen geben, vor allem mit Eisen und Uran.

Ich habe die Untersuchungen mit verschiedenen Lösungen von genau bekannter Konzentration vorgenommen, und zwar mit Lösungen von Ferrosulfat und Ferrichlorid in Wasser, weiters von Ferrichlorid in Salzsäure sowie mit Uranylnitrat- und Uranylacetatlösungen. Als Reagens verwendete ich eine 0,2%ige alkoholische Lösung von Quercetin bzw. Quercitrin.[3] Bei den einzelnen Versuchen ließ ich, laut Angaben von *F. Feigl*,[4] einen Tropfen der zu untersuchenden Substanz, d. h. etwa 0,025 ccm auf Filtrierpapier Nr. 589 von Schleicher-Schüll fallen und ihn vollkommen aufsaugen. Sofort darnach gab ich auf den noch feuchten Fleck einen Tropfen des Reagens, worauf in einigen Sekunden die später beschriebenen Bilder erschienen.

Bei den Untersuchungen wurden verschiedene Papiere geprüft. Am besten entspricht das Papier Nr. 589, da es die Bilder in allen Einzelheiten und in den besten Farben erscheinen läßt. Dieses Papier erwies sich für Zwecke der Tüpfelanalyse schon bei meinen früheren Untersuchungen[5] als recht brauchbar. In Ermangelung desselben sind auch die Nummern 604 oder 602 „hart" brauchbar.

Bei Gegenwart von Eisen oder Uran entstehen die durch die alkoholischen Lösungen von Quercetin oder Quercitrin hervorgerufenen

[1] Vgl. E. Merck, Nr. 36. Glykoside S. 39, 118.

[2] S. Fußnote 1.

[3] Quercetin und Quercitrin waren Präparate der Firma Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.

[4] *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl. Leipzig 1938.

[5] *E. A. Kocsis* und *G. Gelei*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **232**, 202 (1937).

Tüpfelbilder den Mengen des vorhandenen Eisens oder Urans entsprechend. Im allgemeinen gilt folgendes: Wenn die Konzentration der zu untersuchenden Lösung mehr als 3 γ Eisen, bzw. mehr als 12 γ Uran beträgt, so entsteht bei Eisen sowohl mit Quercetin- als auch mit Quercitrinreagens ein massiver, olivgrüner bzw. rostfarbener Fleck. Bei verdünnterer Lösung bildet sich anstatt des Fleckes ein Ring in der gleichen Farbe.

Der innere Teil des olivgrünen Eisenringes ist sehr blaß grünlichgrau, der äußere Teil stark hellgelb umrandet. Das Erscheinen und die Farbe des Ringes sind bei 0,3 γ Eisengehalt des Tropfens noch recht gut erkennbar. Bei geringerem Gehalt erscheinen sie derart verschwommen und der Umgebung ähnlich, daß die Beurteilung unsicher wird. Daher kann die nach dieser Methode sicher nachweisbare Menge Eisen mit 0,3 γ angenommen werden.

Die Rostfarbe des inneren Ringes ist bei Uran blaßbraun, der äußere Teil stellt sich mit hellgelber Farbe umrandet dar. Das Erscheinen und die Farbe ist bei 3 γ Uran noch sehr gut erkennbar. Bei geringerem Gehalt wird auch hier die Farbe derart verschwommen und der Umgebung ähnlich, daß ihre Unterscheidung unsicher wird. Daher kann die nach dieser Methode sicher nachweisbare Menge des Urans mit 3 γ angenommen werden.

Die in den äußeren Ringen des Eisens sowie des Urans erscheinende gelbe Farbe entspricht der Farbe des Reagens und kann daher nicht als Bestandteil der entstandenen Bilder betrachtet werden.

Die Bildung und die Farbe der entstehenden Tüpfelbilder werden durch starke Säuren und stark gefärbte Kationen mit eigener Farbe gestört, wenn die Konzentrationen der letzteren höher als 0,01 molar sind. Die Bilder erscheinen in Gegenwart von viel Säure nicht mehr, da die Reagenzien durch starke Säuren zersetzt werden[6] und die Reaktionen daher nicht zustande kommen. Bei Eisen stören die Säuren nur dann nicht, wenn ihre Molkonzentration gleich groß oder geringer ist als die Molkonzentration des Eisens.

Mit dieser Reaktion können Ferro- und Ferrieisen nicht unterschieden werden, da sie sich gleich verhalten.

Die Bilder können unmittelbar in der Aufsicht beobachtet werden, besser aber in der Durchsicht, wenn man das Bild auf dem Filtrierpapier gegen das Fenster im durchfallenden Licht betrachtet. Auf diese Weise erscheinen die Bilder fast in allen Einzelheiten durchleuchtet; die vorangehend beschriebenen Versuche wurden auf diese Art durchgeführt.

Die Bilder verändern ihre Farbe weder nach Auftrocknen noch nach dem Trocknen über einer Mikroflamme, sind also gut haltbar. Ich konnte nach Wochen keine Veränderung wahrnehmen.

[6] Vgl. Fußnote 1 und 2; a. a. O., S. 118.

Bei sehr kleinen Mengen ist es ratsam, die durch die Reagenzien selbst hervorgerufene Farbe gesondert zu bestimmen; sie ist ein hell-zitronenfarbiger Fleck. Auch ist die Bestimmung bei Tageslicht vorzunehmen, wobei man den Verlauf der Reaktion sehr genau verfolgen kann.

Es wurden Untersuchungen zur Bestimmung des Eisens und des Urans nebeneinander angestellt, doch führten sie zu keinem Erfolg, da die rost- und olivgrünen Farben einander deckten und infolgedessen grau erschienen. Ihre Trennung gelang auch bei höheren Konzentrationen nicht.

Quercetin und Quercitrin geben auch mit Arseniaten sowie mit Arsenit-, Cupri- und Zinkverbindungen und mit Ammoniak lebhafte zitronengelbe Flecke, die aber einzeln nicht für spezifisch gelten können. Von diesen ist der durch Arsenite hervorgerufene zitronengelbe Fleck am empfindlichsten. Er erscheint noch bei 7 γ Gehalt. Bei den übrigen ist ein viel höherer Gehalt nötig, um die gelbe Farbe von der Farbe des Reagens zu unterscheiden.

Ich versuchte auch, die angeführten Reaktionen umgekehrt zu verwenden, um Quercetin und Quercitrin nachzuweisen. Mit diesen Versuchen haben sich schon *Rigaud*,[7] *H. Brunner*[8] und *E. Almquist*[9] beschäftigt. *Rigaud* erwähnt, daß beide auch in großer Verdünnung in alkoholischer und wäßriger Lösung mit Ferrichlorid eine dunkelgrüne Färbung zeigen.

Den Nachweis von Quercetin und Quercitrin konnten wir jedoch mittels Uransalz sehr empfindlich und charakteristisch durchführen. Zum Nachweis wurde eine wäßrige Lösung von 1 mol. Uranylnitrat verwendet, welche mit beiden Verbindungen bei 3 γ Gehalt noch einen gut erkennbaren, hellen, rostfarbigen Ring ergab. Bei geringeren Konzentrationen wird der Nachweis unsicher. Die Gründe der Störung sind dieselben, wie sie beim Uran bereits erwähnt wurden. Mit Ferrichlorid sind diese Reaktionen nicht mit derselben Empfindlichkeit durchführbar.

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung des Eisens und Urans mit Hilfe von Tüpfelreaktionen sind Quercetin und Quercitrin sehr geeignet. Auf Filtrierpapier Nr. 589 (Schleicher und Schüll) liefert Quercetin oder Quercitrin mit Eisen einen olivgrünen, mit Uran einen rostbraunen Ring. Die äußerste noch erfaßbare Grenze liegt für Eisen bei 0,3 γ, für Uran bei 3 γ. Zur Durchführung der Tüpfelreaktion wird eine 0,2%ige alkoholische Quercetin-, bzw. Quercitrin-Lösung verwendet. Die Reaktionen sind umkehrbar, d. h. mit Uranylnitrat kann Quercetin oder Quercitrin bis 3 γ gut nachgewiesen werden.

[7] *Rigaud*, Liebigs Ann. **90**, 287, 289, 295 (1854).

[8] *H. Brunner*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 96 (1873); Ztschr. analyt. Chem. **12**, 345 (1873).

[9] *E. Almquist*, Chem. Ztrbl. **1875**, 55.

Über die mikrokolorimetrische Bestimmung des Aluminiums in Pflanzenaschen.

Von

O. Schams.

Aus dem Institut für Pflanzenernährung an der Landwirtschaftlichen Abteilung der Prager Deutschen Technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.[1]

(Eingelangt am 12. Mai 1938.)

Da das Aluminium in Pflanzen gewöhnlich nur in sehr geringen Mengen vorkommt, kommen für seine Bestimmung vornehmlich Mikrobestimmungsmethoden in Betracht, von denen schon eine ganze Reihe kolorimetrischer Verfahren beschrieben worden ist.[2] Herr Prof. Dr. *Karl Boresch* gab mir die Anregung, die kolorimetrischen Aluminium-Mikrobestimmungsmethoden auf ihre Verwendbarkeit für die Pflanzenaschenanalyse zu erproben und eine Methode auszuarbeiten, die es bei Vermeidung häufiger Filtrationsarbeit und anderer Fehlerquellen der Mikroanalyse gestattet, kleinste Mengen Al in Pflanzenaschen zu bestimmen. Ich erblickte meine Aufgabe darin, alle mir bekannten Verfahren der Al-Mikrobestimmung zu überprüfen und die geeignetste Methode gründlich durchzuarbeiten, insbesondere die bei der Aschenanalyse sich ergebenden Störeinflüsse verschiedener Bestandteile der Pflanzenaschen kennenzulernen und auszuschalten. Für meine Untersuchungen benützte ich ein Leitz-Kolorimeter und das lichtelektrische Kolorimeter von Lange, p_H-Messungen wurden mit dem Potentiometer von Thrun und Tödt durchgeführt.[3] Alle Lösungen und Reagenzien wurden auf Al-Freiheit nach *F. Feigl* (1) überprüft.

[1] Herrn Prof. Dr. *Karl Boresch*, unter dessen Anregung und Leitung die vorliegende Arbeit entstand, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die mir zuteil gewordene Unterstützung aus. Ebenso gebührt mein aufrichtiger Dank Herrn Priv.-Dozenten Dr. *Josef Tischer* für die wertvollen Ratschläge.

[2] Eine Zusammenstellung kolorimetrischer Mikromethoden findet sich in dem kürzlich erschienenen Buch von *F. D. Snell-C. T. Snell*, Colorimetric methods of analysis. London 1936. S. 259.

[3] Herrn Prof. Dr. *Wilhelm Gintl*, Vorstand der Lehrkanzel für Chemie der Nahrungs- und Genußmittel an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag, danke ich für die leihweise Überlassung des Potentiometers von Thrun und Tödt.

A. Überprüfung der wichtigsten kolorimetrischen Al-Bestimmungsmethoden.

Als Stammlösung zur Herstellung der Verdünnungen diente eine Aluminiumchloridlösung, die in 1 ccm 1000 γ Al enthielt, entsprechend 8,952 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ in 1 l Wasser. Sie wurde gewichtsanalytisch durch Wägung von Aluminiumoxyd (2), (3) und maßanalytisch nach der von *K. B. Lehmann* (4) als äußerst zuverlässig bezeichneten bromometrischen Methode von *R. Berg* (5) eingestellt. Jede der im folgenden angeführten Al-Bestimmungsmethoden wurde unter genauer Einhaltung der von den Autoren vorgeschriebenen Bedingungen überprüft.

1. Kolorimetrische Bestimmung des Al mit *Hämatoxylin* nach *W. D. Hatfield* (6), (7), (8).

Der Verfasser baut *Tillmanns* Methode für den qualitativen Nachweis größerer Al-Mengen zu einem quantitativen kolorimetrischen Verfahren aus. Hämatoxylin ($C_{16}H_{14}O_6$) gibt mit Al bei bestimmtem p_H einen karminroten Farblack, der zum kolorimetrischen Vergleich herangezogen wird. Erfaßbar ist noch eine Menge von 0,1 γ Al/ccm. Dieses Verfahren wird zur Untersuchung von Nutz- und Trinkwässern mit Erfolg verwendet. Bei Anwendung des Verfahrens auf reine Al-Salzlösungen (End-p_H = 4,7) wurden die aus Tabelle I ersichtlichen Ergebnisse erzielt. Lösungen mit 0,1 γ Al/ccm liefern eine karminrote Farbe, mit 0,4 γ eine blaurote bis blaue. Ein Unterschied von nur 0,5 γ Al/ccm zwischen den beiden zu vergleichenden Lösungen verursacht bereits differente Farbtöne, wodurch der Vergleich der Farbtiefe im Kolorimeter erschwert wird. Außerdem verändern sich die hervorgerufenen Farbtöne schon binnen 30 Minuten. Auch *F. Alten* und Mitarbeiter (9) erwähnen die geringe Beständigkeit der erzielten Färbung.

Tabelle I.

Al-Gehalt der zu untersuchenden Lösung in γ/ccm	Al-Gehalt der Vergleichslösung in γ/ccm	Al gefunden in γ	Fehler in %
0,2	0,4	0,22	+10
1	2	1,08	+ 8
15	10	16,8	+12
20	15	22,09	+10,5
80	100	85,16	+ 6,5

2. Kolorimetrische Bestimmung des Al mit dem Ammoniumsalz der Aurintricarbonsäure: $C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_3$, kurz *Aluminon* oder *Aurin* genannt.

Das von *L. P. Hammet* und *G. T. Sottery* (10) empfohlene Reagens wurde zuletzt von *G. E. F. Lundell* und *H. B. Knowles* (11) zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung des Al angewendet. Das Reagens gibt mit Al in essigsaurer Ammoniumacetatlösung einen leuchtend roten Lack, der in Ammoniumhydroxyd- und Ammoniumcarbonatlösung beständig ist. *J. H. Yoe* und *W. L. Hill* (12) erforschten die optimalen Bedingungen der Reaktion. Sie fanden, daß die Färbung gegen eine Änderung der H-Ionenkonzentration empfindlich ist. Die Grenze für die kolorimetrische Bestimmung geben sie mit 0,004 γ Al/ccm an, 0,2 γ Al/ccm hingegen sollen schon keinen genauen Vergleich mehr zulassen. Bei 20 γ Al/ccm fällt der Lack nach 1 Stunde aus, bei 60 γ Al/ccm nach 10 Minuten und bei 100 γ Al/ccm koaguliert er sofort. Bei Al-Konzentrationen über 20 γ/ccm empfehlen sie daher, den Lack durch Zusatz von Stärke als Schutzkolloid zu stabilisieren. *V. C. Myers* und Mitarbeiter (13) übernehmen im wesentlichen für ihre Al-Be-

stimmung in biologischem Material die Methode von *Yoe*. Vor dem kolorimetrischen Vergleich bringen sie die Farblösung auf $p_H = 7{,}0$ bis 7,3 mit Phenolrot als Indikator. Die Bestimmung von 2 γ Al/ccm halten sie nicht mehr für genau, am besten eignet sich nach ihren Angaben 1 γ Al/ccm. Bei genauem Arbeiten und bei Verwendung reiner Reagenzien soll der Fehler der Methode 10% nicht übersteigen.

Die Aurinmethode wurde von *O. B. Winter* und Mitarbeitern (14) einer eingehenden Untersuchung für eine möglichst genaue Al-Bestimmung in Pflanzenmaterial unterworfen. Sie stellten die optimalen Bedingungen fest, unter denen der Lack die größte Farbtiefe aufweist und die Lackfarbe bei Zerstörung der Eigenfarbe des Reagens erhalten bleibt. Die Verfasser betonen, daß die Al-Konzentration des Standards ungefähr ebenso hoch wie die der unbekannten Lösung sein müsse, da sonst keine guten Resultate zu erreichen seien. Die Eigenfarbe des Reagens verschwinde vollkommen, wenn man Ammoniumcarbonat allein statt Ammoniumhydroxyd *und* Ammoniumcarbonat zur Entfärbung verwende. Die für die Bestimmung günstigste Konzentration wird mit 0,1 bis 0,15 γ Al/ccm und die dabei auftretenden Fehler werden mit weniger als $\pm$ 5% angegeben. Mit dieser Methode erzielten *O. B. Winter* und *O. D. Bird* (15) bei der Ermittlung des Al-Gehaltes von Pflanzen befriedigende Erfolge. Der Asche zugefügtes Al konnte genau wiedergefunden werden. *H. Steudel* (16) entscheidet sich bei seinen Arbeiten für die Methode von *Myers* (13) und führt seine Vergleiche mit einer Reihe von Standardlösungen durch, die sich voneinander um 0,1 γ Al/ccm unterscheiden, allerdings für jede Bestimmung neu hergestellt werden müssen. *G. J. Cox* und Mitarbeiter (17) verwenden für ihre Al-Untersuchungen ein kombiniertes Reagens. Dadurch verkürzen sie das Verfahren und sichern sich bessere Bedingungen zur Erhaltung des Farblackes. Als Dauerstandard verwenden sie Thymolblau. In ihrer kürzlich erschienenen Arbeit über quantitative kolorimetrische Methoden zur Bestimmung des Al in biologischen Objekten ändern *D. F. Eveleth* und *V. C. Myers* (18) die Vorschriften der früheren Arbeit (13) nach den Ergebnissen von *Winter* und Mitarbeitern (14) ab und finden ebenfalls die stärkste Farbintensität des Lackes bei $p_H = 4{,}5$ bis 5,0. Durch sorgfältige Entfernung aller störenden Ionen (nähere Angaben erfolgen später) können mit Aurin, Alizarin und 8-Oxychinolin befriedigende Ergebnisse erzielt werden. Ihren besten Werten haftet ein Fehler von $\pm$ 4 bis 8% an.

Für meine Versuche verwendete ich ein Aurinpräparat der Schering-Kahlbaum-A. G., Berlin. Bei Überprüfung der Methode nach *Winter* (14) fand ich, daß die Kontrollprobe ohne Al auch nach längerem Stehen eine klare Gelbfärbung behielt, so daß Mengen unter 0,25 γ Al/ccm wegen eines bräunlichen Stiches der Farblösung nicht mehr einwandfrei kolorimetrierbar waren. Al-Mengen über 0,25 γ/ccm ergaben einen gut vergleichbaren Rosaton. Abweichend von *Yoe* und *Hill* (12) stellte ich fest, daß der Farblack bereits bei einer Konzentration von 0,2 γ Al/ccm nach 24 Stunden ausfällt, obwohl die vorgeschriebenen p_H-Werte (4,5 bis 5,0 bzw. 7,1 bis 7,3) dauernd überprüft und eingehalten wurden. Ein Zusatz von 3 ccm 1%iger Stärkelösung hält den Lack einige Tage in Lösung. Sollen die Fehler der Methode unter $\pm$ 5% gehalten werden, muß die Al-Konzentration mehr als 0,4 γ/ccm betragen und sowohl in der zu untersuchenden als auch in der Standardlösung möglichst gleich sein. Die an den Tauchstäben sich ansetzenden CO_2-Bläschen stören, wie auch schon *Myers* und Mitarbeiter (13) bemängelten. *Lehmann* (4), (19) hat *Myers'* Methode (13) überprüft, kritisch

besprochen und für gut befunden, *Alten* (9) bezeichnet sie hingegen als wenig befriedigend.

3. *I. M. Kolthoff* (20) verwendet das von *Hahn* (21) als Reagens auf Al empfohlene 1,2,5,8-Oxyanthrachinon *(Chinalizarin)* für die kolorimetrische Bestimmung des Al. Der mit Al sich bildende violette Farblack entsteht bei einem p_H von 5,4 bis 5,8. Die für den Vergleich günstigste Konzentration wird mit 0,02 bis 0,5 γ Al/ccm angegeben.

Bei der Überprüfung dieser Methode unter Einhaltung der Vorschrift und Verwendung von Lösungen mit 0,01 γ Al/ccm und 0,02 γ Al/ccm entstand eine sehr helle violette Färbung von nicht mehr kolorimetrierbarer Farbtiefe. Bei einer Konzentration von 1 γ Al/ccm flockte der Lack schon nach 15 Minuten aus. Durch kolloidale Schutzlösungen wurde das Ausflocken des Lackes zwar verhindert, Lösungen verschiedenen Al-Gehaltes zeigten aber dieselbe Farbtiefe. *Lehmann* (19) erhielt mit Chinalizarin befriedigende Werte, macht aber keine näheren Angaben über die Durchführung der Bestimmungen. *F. L. Hahn* und Mitarbeiter (22), (23) erwähnen ebenfalls, daß der Farblack bei größeren Al-Gehalten ausfällt. Auch *Alten* (9) beobachtet, daß der Farblack sehr zum Ausflocken neigt.

4. *Kupferron*-Methode von *M. L. de Brouckère* und *E. Belche* (24).

Die Verfasser verwenden für die kolorimetrische Al-Bestimmung das von *F. Martin* (25) empfohlene Ammoniumsalz des Nitroso-Phenylhydroxylamins im Konzentrationsbereich von 0,15 bis 27 γ Al/ccm. Innerhalb dieser Grenzen geben schwach saure oder neutrale Al-Salzlösungen mit Kupferron bläuliche, kolloidale Lösungen, deren Trübung dem *Beer*schen Gesetz folgt.

Die zur Überprüfung der Methode verwendete Al-Salzlösung hatte ein p_H von 4,8. Schon bei einer Konzentration von 10 γ Al/ccm fiel der kolloidale Al-Komplex $Al(C_6H_5N_2O_2)_3$ trotz Zusatzes von Gelatinehydrosol als Schutzkolloid aus; von den oben genannten Verfassern hingegen wurde die Instabilitätsgrenze mit 27 γ Al/ccm angegeben. Mengen von 1 bis 5 γ Al/ccm ergaben $\pm$ 5% Fehler, die Verfasser führen $\pm$ 3% an. Nach unseren Wahrnehmungen ist es nicht gleichgültig, ob die Probe sofort nach der Fertigstellung oder erst nach einiger Zeit kolorimetriert wird. In der Regel verminderten sich die Fehler nach einstündigem Stehen von 5 auf 1%. Der Vergleich der kolloidalen Trübungen ist — besonders bei einem Gehalt von 0,1 und 0,5 γ (auch bei Verwendung eines Blaufilters) — sehr schwierig, da die beiden Lösungen verschiedene Farbtöne aufweisen. Wichtig und unerläßlich ist es, die Tauchstäbe und Becher des Kolorimeters nach jedem Vergleiche gründlich zu reinigen. *P. Meunier* (26) änderte diese Methode für die Al-Bestimmung in Pflanzenaschen ab. Er bezeichnet sie als sehr genau für Al-Mengen zwischen 10 γ und 200 γ und mißt die Intensität photometrisch.

5. Kolorimetrische Bestimmung des Al mit *Alizarin S* nach *F. W. Atack* (27), (28), (29).

Al gibt mit alizarin-sulfosaurem Natrium eine intensiv rotgelb gefärbte Verbindung von kolloidalem Charakter, die im Gegensatz zu den meisten anderen Alizarinlacken in Essigsäure unlöslich ist. Der für die Untersuchung geeignete Konzentrationsbereich wird mit 5 bis 50 γ Al/ccm angegeben.

Bei der Überprüfung der Methode wurde eine Fehlerbreite von $\pm$ 10% festgestellt. Die Methode ist qualitativ äußerst empfindlich, die rotgelbe Farbe des Lackes jedoch schwierig zu kolorimetrieren. *W. D. Hatfield* (6) sowie *L. K. Wolff* und Mitarbeiter (30) erzielten mit *Atacks* Methode keine guten Ergebnisse. *Naumann* (8) fand die auftretenden Farbtöne zu wenig

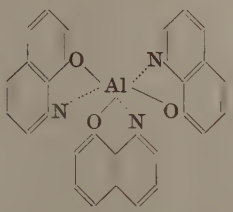
charakteristisch und abgestuft. *A. Stock* und Mitarbeiter (31) haben *Atacks* Verfahren wesentlich abgeändert und mit Vorteil bei der quantitativen Bestimmung von wenig Al neben Be angewandt. Auch *E. P. Underhill* und *F. J. Peterman* (29) teilen in einer sehr ausführlichen Arbeit eine modifizierte *Atack*-Methode mit, die sie mit Erfolg zur Bestimmung kleinster Mengen Al in biologischem Material benützen. *W. Ohlmüller-O. Spitta* (32) bedienen sich der *Atack*schen Methode zur Al-Bestimmung in Wasser und Abwasser, *J. Joshii* und *T. Jimbo* (33) führen mit Alizarinrot S den phytomikrochemischen Nachweis von Al und geben die Empfindlichkeitsgrenze mit 0,001 γ Al/ccm an. Nach *Kolthoff* (20) sind die Intensitäten des Farblackes selbst bei gleicher Al-Konzentration verschieden. Auch *Lehmann* (19) war von der Methode *Atacks*, mit der er anfänglich arbeitete, nicht befriedigt. Die direkte Wägung des Al-Lackes ergab viel zu hohe Werte, wenn man dem Niederschlag die Zusammensetzung: 1 Teil Al und 3 Teile Alizarin zugrunde legte; dagegen wurden nach Veraschung des Alizarinlackes die angewandten Al-Mengen zur Gänze wieder gefunden (4). Orientierende Versuche von *Alten* und Mitarbeitern (9) mit Alizarinrot S, Alizarinrot PS, Alizaringelb GG und R führten ebenfalls zu wenig befriedigenden Ergebnissen, da keine Beständigkeit der Färbung erzielt werden konnte und andere Ionen die Farbreaktion zu stark beeinflußten. *Eveleth* und *Myers* (18) bemerken, daß die Farbe des Alizarinlackes unbeständig sei und die Al-Konzentration der zu untersuchenden Lösung dem Standard weitgehend angeglichen werden müsse. Bei der Trennung des Fe vom Al mit Natronlauge fanden sie, wahrscheinlich infolge schlechter Farbentwicklung, immer zu niedrige Werte. *A. P. Mussakin* (34) bezeichnet als Hauptschwierigkeit der Methode *Atacks* das indikatorähnliche Verhalten des Alizarins S und die Beeinflussung der Farbe der Lösung durch den Alizarinüberschuß. Er findet den optimalen Säuregrad für die zu vergleichenden Färbungen bei $p_H = 3{,}6$, doch folgen die erzielten Färbungen nicht dem *Beer*schen Gesetz.

6. *Alten* und Mitarbeiter (9) verwendeten das 1906 von *Conzetti* hergestellte *Eriochromcyanin R conc. (G)* zur kolorimetrischen Al-Bestimmung von Mengen unter 25 γ Al/ccm, indem sie den von *E. Eegriwe* (35) angegebenen qualitativen Al-Nachweis zu einem quantitativen Verfahren ausarbeiteten. Eriochromcyanin gibt in essigsaurer Lösung mit Al eine violettrosa bis violettrote Färbung. Al-Mengen unter 2 γ Al/ccm sind nicht mehr bestimmbar. Nach den Angaben der Verfasser betragen die Fehler bei der Bestimmung von 2 bis 16 γ Al/ccm 2 bis 8%. *M. Trénel* und *F. Alten* bedienten sich dieser Methode bei ihrer Arbeit (36) über die toxische Wirkung des Al auf Maispflanzen.

Bei der Überprüfung der Methode wurde beobachtet, daß die Lösungen schon bei einem geringen Unterschied im Al-Gehalt verschiedene Farbtöne aufweisen und deshalb schwierig kolorimetrierbar sind. Die Fehlergrenzen wurden mit $\pm$ 10 bis 15% gefunden.

7. Es wurden mit der von *E. Schantl* (37) über Veranlassung von *F. Emich* untersuchten *Morin-Reaktion* Versuche zur quantitativen Bestimmung des Al angestellt, die aber keine befriedigenden Ergebnisse zeitigten. *Lehmann* (19) bezeichnet zwar diese Art der Al-Bestimmung in phosphorsäure- und eisenfreier Lösung als gut, macht aber keine näheren Angaben über das von ihm eingeschlagene Verfahren. *Alten* (9) erhielt mit Morin bei der Al-Bestimmung ungünstige Resultate. Auch die von *H. W. Estill* und *R. L. Nugent* (38) als qualitatives Reagens für Al empfohlene *Alkannatinktur* eignete sich für die Al-Bestimmung nicht.

8. Gravimetrische Mikrobestimmung von Al durch Ausfällung als *Oxinat* nach *R. Berg* (39). Al kann mit 8-Oxychinolin (kurz „Oxin" genannt) in Form des innerkomplexen Al-Oxinates quantitativ niedergeschlagen werden. Das Al-Oxinat ist nicht autoxydabel, besitzt stets die gleiche Zusammensetzung, hat einen geringen Gehalt an Metall (26,97 Gew.-Teile Al, 435,18 Gew.-Teile Oxin), zeigt also, wie *F. L. Hahn* und Mitarbeiter (40), (41) betonen, alle für seine Verwendung in der Mikroanalyse erwünschten Eigenschaften. Bei der Bildung des Oxinates werden die Phenolwasserstoffatome dreier Moleküle Oxin durch 1 Atom Al ersetzt und gleichzeitig Nebenvalenzbindungen vom Metall zum Stickstoff geknüpft. Es entsteht so der folgende Al-Komplex:



Al-Oxinat.

Al kann durch Oxin sowohl in essigsaurer als auch in ammoniakalischer Lösung als Al-Oxinat gefällt werden. Für die Bestimmung des Al (7 bis 93 mg) in essigsaurer Lösung mit Oxin schreibt *Berg* (39) vor, die schwach saure Al-Salzlösung mit einem größeren Überschuß an Natriumacetat zu versetzen und das Al in der Kälte mit einer wäßrigen, schwach essigsauren Oxinacetatlösung im Überschuß als Al-Oxinat zu fällen. Der Niederschlag wird nach dem Erwärmen auf 60 bis 70° in einem Filtertiegel gesammelt und mit etwas heißem Wasser bis zur Farblosigkeit des Filtrates gewaschen. Er wird bei 110° getrocknet und aus seinem Gewicht der Al-Gehalt berechnet. Bei der Bestimmung des Al in ammoniakalischer Lösung muß Weinsäure zugesetzt werden, um das Ausfallen von Aluminiumhydroxyd zu verhindern. Nach Zusatz von 5 bis 10 g Ammoniumchlorid wird mit Ammoniak neutralisiert, wieder auf etwa 70° erwärmt und das Al mit einer schwach essigsauren, wäßrigen Oxinacetatlösung in geringem Überschuß gefällt. Darauf wird 0,5 bis 1 ccm konz. Ammoniak zugefügt, der Niederschlag nach 5 Minuten langem Erwärmen abfiltriert und nach dem Trocknen gewogen.

9. Kolorimetrische Al-Bestimmung auf Grund der Farbreaktion des Al-Oxinates mit *Folinreagens* nach *M. Teitelbaum* (42). Die aus Al-Oxinat hergestellten Farblösungen gehorchen dem *Beer*schen Gesetz. Nach *Teitelbaum* wird 1 ccm der schwach sauren Al-Lösung ($p_H = 3$) mit 0,3 bis 0,5 ccm gesättigter Natriumacetatlösung und mit 3 bis 4 Tropfen Oxinacetatlösung versetzt. Es bildet sich der kristalline Niederschlag von Al-Oxinat. Das Reaktionsgemisch wird dann 15 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Absetzen wird der Niederschlag zweimal mit 5 bzw. 2 ccm Wasser gewaschen und hierauf in alkoholischer Salzsäure gelöst. Die Lösung wird darauf mit einem Gemisch von Phosphor-Molybdän-Säure und Natriumwolframat *(Folinreagens)* versetzt. Oxin reduziert diese Verbindung in saurer Lösung und nach Zusatz von Alkali (Natriumcarbonat nach *Folin*) gibt die reduzierte Verbindung eine Blaufärbung, die kolorimetrisch ausgewertet wird.

Bei der Überprüfung der Methode wurde die Feststellung *Folins* (43) bestätigt, daß die Intensität der Farbe vom Alkaligehalt abhängt. Der Farbkomplex neigt sehr leicht zum Ausfallen. *Eveleth* (18) empfiehlt deshalb diese Methode nur für den qualitativen Nachweis. Mit abgeänderten Arbeitsvorschriften erzielte er aber immer noch bessere Ergebnisse als mit der Aurin- oder Alizarinmethode. Mengen von 10 bis 15 γ Al/50 ccm liefern nur eine schwache Färbung, die wegen der grünlichen Farbe des *Folinreagens* schwer kolorimetrierbar ist. Das Abhebern der überstehenden Flüssigkeit von dem leicht „kriechenden" Oxinatniederschlag verursacht immer Verluste, die auch durch Herabfließenlassen einiger Tropfen Alkohol nicht auszuschalten sind. Die Fehlergrenzen der Methode betragen bis — 9%.

10. *F. Alten* und Mitarbeiter (44) kuppeln das gefällte Al-Oxinat mit diazotierter *Sulfanilsäure* zu einem gelbroten Azofarbstoff, der in einem Konzentrationsbereich von 20 bis 500 γ Al/l bis 5 ccm Proportionalität zwischen Farbtiefe und Al-Konzentration aufweist. Nach Angabe der Autoren ergeben sich für Mengen von 5 bis 10 γ Al/ccm Minuswerte von 30 bis 10%, von 25 bis 100 γ Al/ccm solche von 4 bis 7%. *Alten* säuert die Al-haltige Lösung mit 2 Tropfen Essigsäure schwach an und setzt 0,6 ccm gesättigte Natriumacetatlösung und 0,5 bis 1 ccm Oxin-Fällungsreagens zu. Das Reaktionsgemisch wird eine halbe Stunde bei 70° erwärmt. Al-Mengen über 50 γ fallen schnell aus, kleinere Mengen erst beim Stehen über Nacht. Nach dem Absaugen der Mutterlauge mittels eines Filterstäbchens B 2 (Porzellan) wird der Niederschlag dreimal mit je 1 ccm heißem Wasser gewaschen und in alkoholischer Salzsäure gelöst. Die Lösung wird in einem 50 ccm Meßkolben mit je 1 ccm Sulfanilsäure- (8,6 g Sulfanilsäure in 1 l 30%iger Essigsäure) und Nitritlösung (2,85 g Natriumnitrit in 1 l Wasser) versetzt und nach 10 Minuten mit 10 ccm 2 n-Natronlauge alkalisch gemacht.

Tabelle II.

Al-Zusatz in γ	Al gefunden in γ	Differenz in γ	Fehler in %
10	9,68	0,32	—3,2
10	9,25	0,75	—7,5
10	9,50	0,50	—5,0
20	18,36	1,64	—8,2
20	19,05	0,95	—4,8

Die Proportionalität zwischen Farbtiefe und der Konzentration des Al bzw. Oxins wurde an Oxin-Standardlösungen und essigsauren Lösungen von Al-Oxinat überprüft. Lösungen mit 2 und 4 γ Al in 50 ccm gaben mit diazotierter Sulfanilsäure eine gelbrote Färbung, die sich nicht gut kolorimetrieren ließ. Dennoch lagen die Fehlergrenzen der durchgeführten kolorimetrischen Bestimmungen unter $\pm$ 0,5%. Bei Zusatz von weniger als 10 ccm 2 n-Natronlauge tritt Verblassen der Färbung ein und der Farbton schlägt ins Bräunliche um. Überschuß von Sulfanilsäure ist ohne Einfluß.

Die Fällung geringer Al-Mengen (10 bzw. 20 γ Al/ccm) führte ich im Filterbecher von *F. Emich* und *E. Schwarz-Bergkampf* (45) aus. Auf diese Weise konnten Verluste beim Abhebern der Waschflüssigkeit aus dem Zentrifugenglas oder bei der Filtration vermieden werden. Der Natriumacetat-Zusatz wurde auf 1 ccm erhöht, da die Fällung des Al in HCl-haltigen Lösungen vorgenommen wurde. Zur quantitativen Ausfällung von 10 γ Al/ccm genügten 2 Tropfen Fällungsreagens. Nach guter Durchmischung trat sofort eine Trübung auf. Das abfiltrierte und gewaschene Al-Oxinat wurde in 2 ccm warmer 30%iger Essigsäure gelöst und die Lösung unmittelbar in einen 50 ccm-Meßkolben abgesaugt. Nach Zusatz von 1 ccm Sulfanil-

säurelösung und 1 ccm Natriumnitritlösung (Konzentrationen wie bei *Alten*) wurde das Gemisch mit 2,5 ccm 8 n-Natronlauge alkalisch gemacht. Die gelbrot gefärbten Lösungen wurden mit gleich behandelten Oxin-Standardlösungen (1 ccm Lösung enthielt 10 γ Al) kolorimetrisch verglichen und folgende Ergebnisse erzielt.

Die in Tabelle II angeführten Werte sind die Mittel aus je 5 Bestimmungen. Mit Rücksicht auf die verlustlose Filtration im Filterbecher können die erhaltenen Minusfehler nur durch Oxinatverluste beim Waschen entstanden sein.

B. Kupplung des 8-Oxychinolins mit diazotierter Naphthionsäure.

Da der nach *Alten* mit Sulfanilsäure erhaltene Farbstoff wegen seiner gelbroten Farbe schwierig kolorimetrierbar ist, führte ich Versuche mit anderen farbaktiven Komponenten durch und fand in der *Naphthionsäure* eine geeignete Verbindung. Diazotierte Naphthionsäure wird mit Oxin zu einem permanganatfarbenen Azofarbstoff gekuppelt, der sich vorzüglich kolorimetrieren läßt. Die Farbe ist sehr kräftig, so daß die kolorimetrische Bestimmung von 10 γ Al eine Verdünnung auf 200 ccm erforderlich macht. Benötigt werden folgende Lösungen:

1. 8-Oxychinolin-Stammlösung: 1 ccm entspricht 10 γ Al. Bezüglich ihrer Herstellung s. S. 30.
2. Natronalkalische Lösung von Naphthionsäure: 1,17 g Naphthionsäure werden in 100 ccm $^1/_{100}$ n-Natronlauge gelöst.[1]
3. Natriumnitritlösung: 3,45 g Natriumnitrit werden in 1000 ccm Wasser gelöst.
4. 8 n-Natronlauge (32%ig).

Zunächst wurden die Kupplung selbst und das Verhalten des gebildeten Azofarbstoffes unter verschiedenen Bedingungen näher untersucht. In diesen Versuchen wurden 1 bis 50 ccm der Oxin-Stammlösung, von der 1 ccm 1 γ Al entspricht, in 200 ccm-Meßkolben mit Wasser auf 150 ccm verdünnt. Nach Zusatz von 1 ccm der alkalischen Naphthionsäurelösung und guter Durchmischung wurde mit 3 Tropfen konz. Salzsäure angesäuert und 1 ccm der Nitritlösung hinzugefügt.[2] Nach 2 Minuten Diazotierungszeit wurden zu der nun gelbgrün gefärbten Lösung 5 ccm 8 n-Natronlauge zugesetzt, um den Azofarbstoff zu erzeugen. Hierauf wurde die permanganatfarbene Lösung mit Wasser auf 200 ccm ergänzt und gut durchgemischt.

---

[1] Die Löslichkeit der Naphthionsäure in Wasser und Essigsäure ist sehr gering, besser dagegen in verdünnter Lauge.

[2] Auf die später zu erzeugende Farbe ist es ohne Einfluß, ob man vor oder nach dem Verdünnen mit Wasser Naphthionsäure und Salzsäure zusetzt. Ebenso ist es gleichgültig, ob man eine Diazotierungszeit von 2 oder 15 Minuten wählt. Immerhin empfiehlt es sich, alle Proben gleichmäßig 2 Minuten zu diazotieren.

Wurden der Lösung nur 2,5 ccm 8 n-Natronlauge zugesetzt, so nahm die rotviolette Farblösung schon nach kurzer Zeit (15 Minuten) einen braunen Stich an. Nach 5tägigem Stehen im Dunkeln war der Azofarbstoff ausgeflockt und konnte durch Filtration abgetrennt werden. Während das Filtrat braun gefärbt war, lieferte der Rückstand mit Alkali wieder eine permanganatfarbene Lösung, die sich im Dunkeln

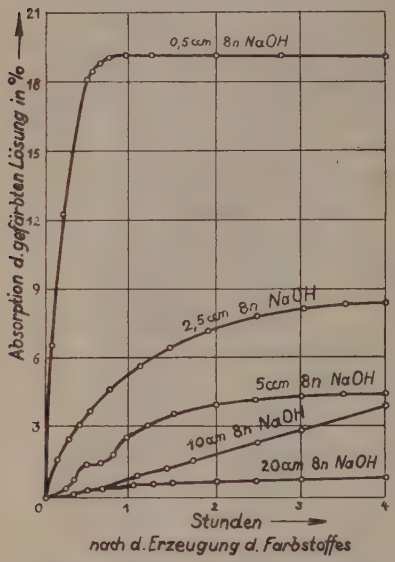


Abb. 1. Verlauf der Farbtonänderung in Abhängigkeit von der zugesetzten Alkalimenge bei einem 10 γ Al in 200 ccm entsprechenden Oxingehalt.

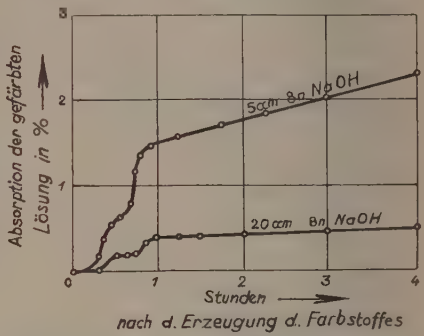


Abb. 2. Verlauf der Farbtonänderung in Abhängigkeit von der zugesetzten Alkalimenge bei einem 30 γ Al in 200 ccm entsprechenden Oxingehalt.

während 8 Tagen nicht weiter veränderte, im diffusen Tageslicht aber allmählich, deutlich schon nach 48 Stunden, verblaßte. Die braune Verfärbung einer frisch hergestellten, permanganatfarbenen Lösung trat auch

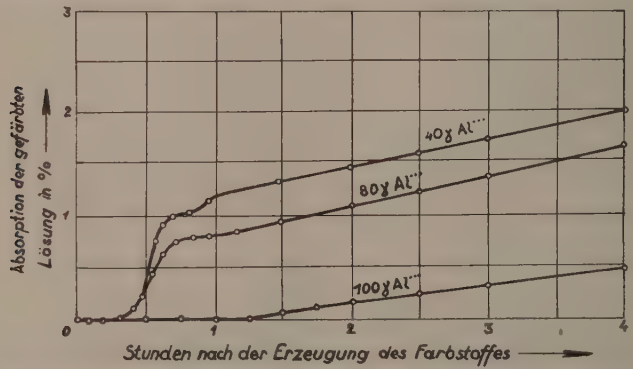


Abb. 3. Verlauf der Farbtonänderung in Abhängigkeit vom Al-Gehalt (bzw. Oxingehalt) bei einer Alkalikonzentration von 5 ccm 8 n-Natronlauge.

auf Zusatz einer Spur Wasserstoffsuperoxyd ein. Diese Beobachtungen gaben Anlaß zu einer eingehenden Untersuchung der Bildung des Diazokörpers und seiner Kupplung mit Oxin. Als Ergebnis kann wegen Raummangels nur mitgeteilt werden, daß es sich bei der Entstehung des braunen Farbtones wahrscheinlich um eine Kupplung zwischen Naphthionsäure und diazotierter Naphthionsäure handelt. Als wichtig für die Al-Bestimmung sei hervorgehoben, daß man diesen unerwünschten Vorgang durch einen genügenden Gehalt der Lösung an Alkali sehr verzögern kann.

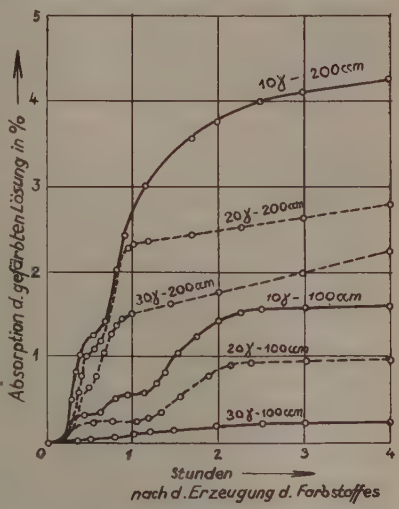


Abb. 4. Verlauf der Farbtonänderung in Abhängigkeit vom Volumen der Lösung bei einer Alkalikonzentration von 5 ccm 8 n-Natronlauge.

Auf Grund der spektroskopischen Untersuchung liegt der ungefähre Absorptionsbereich für den permanganatfarbenen Azofarbstoff zwischen λ 580 und 467, für den braunen Farbstoff zwischen λ 504 und 450 mit anschließender Endabsorption. Da die permanganatfarbene Lösung bei der Braunverfärbung im ganzen dunkler (weniger lichtdurchlässig) wird, konnte diese Farbänderung mit dem lichtelektrischen Kolorimeter[1] von Lange ohne Filterung der Lichtquelle (15-Watt-Metallfadenlampe, mattiert) verfolgt und kurvenmäßig dargestellt werden (Abb. 1 bis 5). Auf der Abszisse ist die nach Erzeugung des permanganatfarbenen Azofarbstoffes verstrichene Zeit in Stunden angegeben, auf der Ordinate die prozentische Absorption. Um die Ergebnisse untereinander besser vergleichen zu können, wurde die Absorption der frisch bereiteten Farblösungen bei Beginn der Messung gleich Null gesetzt. Den Abbildungen 1

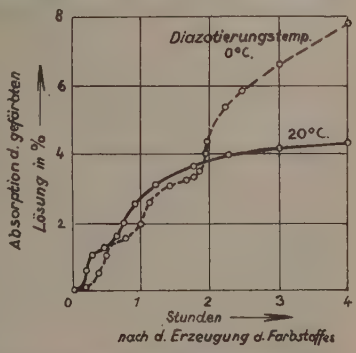


Abb. 5. Verlauf der Farbtonänderung in Abhängigbeit von der Temperatur der Lösung bei einem 10 γ Al in 200 ccm entsprechenden Oxingehalt und 5 ccm 8 n-Natronlauge.

[1] Herrn Prof. Dr. *A. Kurtenacker*, Vorstand der Lehrkanzel für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn, danke ich für die leihweise Überlassung des lichtelektrischen Kolorimeters von Dr. B. Lange.

bis 5 ist zu entnehmen, daß die Braunverfärbung des Permanganattones außer von der Alkalikonzentration auch vom Gehalt an Oxin (bzw. Al-Oxinat), vom Volumen und von der Temperatur abhängt.

Abb. 1: Eine Farblösung, deren Intensität einem Gehalt von 10 γ Al in 200 ccm Lösung entspricht, wird im Falle eines Zusatzes von nur 0,5 ccm 8 n-Natronlauge binnen 45 Minuten vollkommen dunkelbraun und verändert sich in den folgenden 3 Stunden nicht mehr. Bei einem Zusatz von 20 ccm 8 n-Natronlauge bleibt sie jedoch während der ersten 20 Minuten unverändert und zeigt nach insgesamt 4 Stunden eine nur um 1% erhöhte Absorption. Der Einfluß der dazwischenliegenden Alkalizusätze ist am besten aus den Kurven selbst zu ersehen. — *Abb. 2:* Eine Lösung, deren Farbstärke einem Gehalt von 30 γ Al in 200 ccm entspricht, weist bei einem Zusatz von 5 ccm 8 n-Natronlauge nach 1 Stunde eine Absorptionszunahme von 1,5%, nach 4 Stunden eine solche von 2,25% auf; wurden jedoch 20 ccm 8 n-Natronlauge zugesetzt, behielt die gleiche Lösung während 20 Minuten ihre ursprüngliche Lichtdurchlässigkeit und erhöhte ihre Absorption nach 4 Stunden nur um 0,5%. Aus *Abb. 3* ist zu ersehen, daß Farblösungen, die höheren Al-Gehalten (40 bis 100 γ in 200 ccm) entsprechen, auch bei Zusätzen von nur 5 ccm 8 n-Natronlauge sich in ihrem Absorptionsverhalten bzw. Farbton um so langsamer ändern, je höher die Oxinkonzentration ist. Lösungen der gleichen Farbstärke (entsprechend 40 bis 100 γ Al in 200 ccm) veränderten bei Zusatz von 20 ccm 8 n-Natronlauge selbst nach 4 Stunden ihren Farbton nicht im geringsten. Der Einfluß des Volumens auf die Farbtonänderung ist aus *Abb. 4* ersichtlich. Bei gleicher Oxin- (bzw. Al-Oxinat-) Menge dunkelt der Farbton in einem größeren Volumen (geringere Konzentration!) schneller nach als in einem kleineren. Die Erzeugung der Färbung in einem kleineren Volumen als 200 ccm wäre daher vorteilhafter, doch fällt schon bei einer 10 γ Al/100 ccm entsprechenden Oxinmenge die Färbung so intensiv aus, daß sie eine Verdünnung auf mindestens 200 ccm erforderlich macht, um durch die Wahl einer größeren Schichtdicke beim kolorimetrischen Vergleich die Genauigkeit der Ablesung zu erhöhen. — Den Einfluß der Diazotierungstemperatur auf die Veränderung der gefärbten Lösung zeigt *Abb. 5*. 15 Minuten bleibt die bei 0° C diazotierte Lösung länger unverändert. Die Abnahme der Lichtdurchlässigkeit ist aber bei beiden Lösungen bis zu 2 Stunden gleich, dann bräunt sich die bei 0° diazotierte Lösung rascher. Die Entwicklung des Azofarbstoffes bei 0° bietet demnach gegenüber der bei Zimmertemperatur vorgenommenen keine Vorteile.

Als Nutzanwendung ergibt sich aus diesen Versuchen, daß für die Hervorrufung des Azofarbstoffes 20 ccm 8 n-Natronlauge in 200 ccm Lösung enthalten sein müssen. Farblösungen, deren Intensität einem Al-Gehalt von 10 bis 50 γ/200 ccm entspricht, sind sogleich oder binnen 1 Stunde nach der Farbstoffentwicklung zu kolorimetrieren. Farblösungen, die 50 bis 500 γ Al in 200 ccm entsprechen, können auch später (innerhalb 4 Stunden) verglichen werden.

Die Frage, ob der Farbton von Lösungen, die *nach* Entwicklung der Farbe verdünnt wurden, mit der Zeit sich ändert, wurde gleichfalls mit dem lichtelektrischen Kolorimeter an einer Lösung geprüft (Tab. III).

Probe 1 mit einem Oxingehalt, entsprechend 40 γ Al in 200 ccm; nach der Diazotierung wurden 20 ccm 8 n-Natronlauge zugesetzt. 50 ccm der

Farblösung wurden nach Zusatz von 20 ccm 8 n-Natronlauge auf 200 ccm verdünnt. Die Farbintensität der verdünnten Lösung entsprach erwartungsgemäß 10 γ Al.

Probe 2 enthielt 100 γ Al in 200 ccm; der Alkalizusatz nach der Diazotierung betrug 10 ccm 8 n-Natronlauge. 20 ccm der Farblösung wurden nach Zusatz von 10 ccm 8 n-Natronlauge auf 200 ccm verdünnt. Auch hier entsprach die Farbintensität der verdünnten Lösung dem berechneten Wert von 10 γ Al.

Probe 3 wie Probe 2, jedoch 20 ccm 8 n-Natronlauge.

Die nach Erzeugung der Farbe vorgenommene Verdünnung der gefärbten Lösungen beeinträchtigt demnach die Richtigkeit der Bestimmung in keiner Weise, gleichgültig, ob sie sofort oder erst nach 4 Stunden ausgeführt wurde. Bei Verdünnungen von 1 : 2, 1 : 10, 1 : 100 betrugen die Fehlergrenzen $\pm$ 0,4%. Zu tief gefärbte Lösungen können deshalb nach Zusatz von 10 ccm 8 n-Natronlauge für den kolorimetrischen Vergleich ohne weiteres verdünnt werden.

Tabelle III. Einfluß der Verdünnung gefärbter Lösungen auf die quantitative Bestimmung.

Zeit nach Herstellung der Verdünnungen	Absorption in %[1]		
	Probe 1	Probe 2	Probe 3
0 Minuten ..	44,2	44,2	44,2
10 „ ..	44,2	44,2	44,2
20 „ ..	44,2	44,2	44,2
30 „ ..	44,2	44,2	44,2
1 Stunde ...	44,2	44,2	44,2
2 Stunden ..	44,2	44,2	44,2
3 „ ..	45,0	44,2	44,2
4 „ ..	45,0	44,2	44,2

Überschüssige Naphthionsäure und auch die übrigen Reagenzien, in doppelter Menge zugesetzt, beeinflussen die Bestimmung gleichfalls nicht. Die Erzeugung des Farbstoffes in Lösungen, die 1 γ Al entsprechen, nimmt man zweckmäßig in einem 50 ccm-Meßkolben vor und verwendet die Hälfte der erforderlichen Reagenzien, also 0,5 ccm Naphthionsäurelösung und 0,5 ccm Natriumnitritlösung.

Beim kolorimetrischen Vergleich kann die zu untersuchende Lösung dem halben Al-Gehalt der Standardlösung entsprechen, z. B. 20 γ : 10 γ. Aber auch bei geweitetem Verhältnis 30 γ : 10 γ, 40 γ : 10 γ gehen die Fehler nicht über $\pm$ 2% hinaus. Die Belege dafür bringt Tabelle IV, in der auch Versuche mit anderweitig variierten Bedingungen (Gesamtvolumen, Volumen bei der Diazotierung, Zeit) aufgenommen sind. Die Lösungen wurden sofort nach Entwicklung der Farbe kolorimetriert, ins Dunkle gestellt und die Messung an einem frisch hergestellten Standard gleicher Konzentration nach verschiedenen Zeiten (bis zu 36 Stunden) wiederholt.

Die in Tabelle IV zusammengefaßten Untersuchungen zeigen, daß der Farbstoff in Lösungen, entsprechend 10 γ bis 500 γ Al/200 bis 500 ccm am besten in einem Volumen von 150 ccm herzustellen ist. Nachher wird

[1] 0% bedeutet volle Lichtdurchlässigkeit (Wasser) und 100% vollständige Absorption.

Tabelle IV.

Nr. der Probe	Lösung 1 (als zu untersuchende Lösung)			Lösung 2 (als Vergleichslösung)			Gefundene Werte (entsprechend γ Al) nach Stunden (Die zweite Zahl gibt den Fehler in Prozent an)							
	Oxinzusatz entspricht Al in γ	Diazotierung in einem Volumen von ccm	Gesamtvolumen in ccm	Oxinzusatz entspricht Al in γ	Diazotierung in einem Volumen von ccm	Gesamtvolumen in ccm	sofort	2	3	4	12	16	28	36
1	10	150	200	100	150	200	9,8 —2,0							
2	50	150	200	100	150	200	50,7 +1,4							
3	80	150	200	100	150	200	80,7 +0,9							
4	40	150	200	40	150	200	40,0 0							
5	40	150	200	100	150	500	40,4 +1,0	40,0 0						
6	50	150	500	100	150	500	50,0 0							
7	40	150	200	100	150	500	39,9 —0,3							
8	40	150	200	100	300	500	28,8 —28,0	35,2 —12,0			38,1 —4,8			39,6 —1,0
9	100	150	1000	50	150	1000	121,2 +21,2			111,0 +11,0		106,6 +6,6	100,0 0	

10	100	150	1000	50	150	1000	97,5 —2,5						
11	100	150	1000	50	150	1000	101,2 +1,2						
12	300	150	500	200	150	500	292,3 —2,6	296,0 —1,3			300,0 0		
13	300	150	500	200	150	500	300,0 0						
14	300	150	500	100	150	500	296,0 —1,3						
15	150	150	500	100	150	500	150,0 0						
16	100	150	500	50	150	500	100,0 0						
17	500	300	1000	250	300	1000	455,0 —9,0	390,0 —22,0				390,0 —22,0	
18	500	150	1000	250	150	1000	375,0 —25,0	375,0 —25,0			375,0 —25,0		
19	500	150	1000	250	150	1000	436,0 —12,8	484,0 —3,2			493,0 —1,4	493,0 —1,4	493,0 —1,4
20	500	300	1000	250	300	1000	500,0 0						

Bemerkungen zu Tabelle IV: Nach der Farbstoffentwicklung wurde Probe Nr. 10 bei einem Volumen von 155 ccm im Dunkeln stehengelassen, Probe Nr. 11 bei der gleichen Verdünnung jedoch 2 Stunden. Die Proben Nr. 13, 16 und 19 wurden mit 2 ccm Naphthionsäurelösung und 2 ccm Nitritlösung diazotiert, ebenso Probe Nr. 20, die aber nach dem Alkalischmachen bei einem Volumen von 305 ccm noch 1 Stunde lang im Dunkeln aufbewahrt wurde.

mit Wasser auf 200 bis 500 ccm verdünnt. Ist man bei intensiven Farblösungen (z. B. 100 γ bis 500 γ Al) genötigt, die Farblösung stärker zu verdünnen, z. B. auf 1000 ccm, darf die Lösung nach der Farbstoffentwicklung (vorgenommen bei 500 γ Al/1000 ccm in 300 ccm Volumen) erst nach 1- bis 2stündiger Aufbewahrung im Dunkeln mit Wasser bis zur Litermarke des Kolbens aufgefüllt werden, bevor sie kolorimetriert wird. Nimmt man die Verdünnung auf 1000 ccm sofort nach der Farbstoffentwicklung vor, so wird die maximale Farbtiefe erst nach 28 Stunden erreicht (Probe 9). Bei der Bestimmung größerer Al-Mengen (100 bis 500 γ) müssen die Zusätze an Naphthionsäure- und Natriumnitritlösung auf je 2 ccm erhöht werden; das Alkali setzt man diesen Proben in verdünnter Lösung (z. B. 5 bis 20 ccm 8 n-Natronlauge auf 150 ccm Wasser) zu, da sonst der Farbstoff teilweise ausfallen würde und bei der nachherigen Verdünnung schwer in Lösung zu bringen wäre.

C. Bestimmung des Al in essigsaurer und ammoniakalischer Lösung bei Abwesenheit anderer Ionen.

Zweck dieser Versuche war, die Bestimmung des Al mit 8-Oxychinolin nach *R. Berg* (39) auf Grund der im vorstehenden mitgeteilten Erfahrungen zu einer mikrokolorimetrischen Methode auszubauen. Die Festsetzung der nötigen Reagenzienmengen und die Bedingungen, die zur quantitativen Ausfällung des Al sowohl aus essigsaurer als auch aus ammoniakalischer Lösung führen, mußten in eigenen Versuchen ermittelt werden. Die Fällung des Al-Oxinates in salzsaurer Lösung ist wegen der Löslichkeit des Komplexes untunlich. Zur Ermittlung der Fällungsbedingungen wurde bei allen diesbezüglichen Versuchen immer zuerst mit dem Jenaer Mikrofilterbecher (vgl. S. 22) gearbeitet, da bei seiner Verwendung Verluste bei der Filtration ausgeschlossen sind. Darauf wurden dieselben Versuche in Zentrifugenröhrchen durchgeführt. Zur Durchführung der Versuche waren folgende Lösungen erforderlich:

1. Al-Stammlösung: Herstellung wie S. 17;

2. 8-Oxychinolin-Stammlösung: 2,5818 g Oxin,[1] 48 Stunden über Chlorcalcium getrocknet, werden in 5 ccm Eisessig gelöst und auf 2000 ccm mit Wasser verdünnt. Unbegrenzt haltbar. 25 ccm dieser Stammlösung, auf 2000 ccm verdünnt, ergeben eine Lösung, von der 1 ccm 1 γ Al entspricht;

3. 8-Oxychinolinacetatlösung, 1%ig (42), (44), zur Fällung des Al: 1 g Oxin wird mit 2 ccm Eisessig verrieben und über kleiner Flamme bis zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Lösung gießt man unter Umrühren in 100 ccm heißes Wasser und filtriert das ungelöste Oxin ab. Die Lösung ist unbegrenzt haltbar und wird zweckmäßig in einem Tropffläschchen aufbewahrt;

4. Naphthionsäurelösung: 1,17 g Naphthionsäure sind in 100 ccm $^1/_{100}$ n-Natronlauge zu lösen;

[1] Oxin „für analytische Zwecke" nach *Berg*; Bezugsquelle: Vanillinfabrik, Hamburg-Billbrook.

5. Natriumnitritlösung: 3,45 g Natriumnitrit werden in 1000 ccm Wasser gelöst;
6. Natriumacetatlösung, kalt gesättigt;
7. 30%ige Essigsäure;
8. 8 n-Natronlauge (32%ig);
9. Ammoniumtartrat, gesättigte Lösung;
10. Ammoniumchlorid, gesättigte Lösung.

Ferner wurden folgende Geräte benützt:

1. Mikrofilterbecher[1] nach *Emich* und *Schwarz v. Bergkampf* (45);
2. Zentrifugenröhrchen, konisch, aus Jenaer Glas oder Quarz, 10 ccm Volumen, mit Schnäuzchen und Kubikzentimetereinteilung;
3. Glasstäbchen, im Durchmesser 1 mm, mit griffartig gebogenem oberen Ende zum Einhängen;
4. Zentrifuge: 2000 Touren pro Minute;
5. Kühlschrank (0 bis + 5° C);
6. Mikroheber, 1 mm im Durchmesser, der bei der Trennung des Al von anderen Ionen benötigt wird.

I. Bei der Fällung aus *essigsaurer* Lösung wurde die Al-Lösung mit Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert und 1 ccm der Lösung (enthaltend 10 γ Al) im Filterbecher mit 2 Tropfen Eisessig angesäuert. Nach Zusatz von 1 ccm gesättigter Natriumacetatlösung vermischt man gut und fällt das Al mit 2 Tropfen des Oxinreagens. Die Fällung muß bei einem Überschuß des Fällungsmittels erfolgen. Da das Fällungsmittel gelb gefärbt ist, ist ein Überschuß an der Gelbfärbung der Lösung zu erkennen. Zur Fällung wurden an Oxinreagens verwendet: für 10 γ Al 2 Tropfen, für 20 γ bis 30 γ Al 3 und für 40 γ bis 50 γ Al 4 Tropfen. Zur vollständigen Ausfällung des Al-Oxinates wird das Reaktionsgemisch im Filterbecher 30 Minuten bei 60° auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend 4 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt. Ein größerer Überschuß an Fällungsreagens scheidet sich nach der Kältebehandlung in feinen Nadeln aus, die sich nachträglich im Waschwasser schwer lösen. Das überschüssige Oxin bleibt jedoch auch nach der Kältebehandlung in Lösung, wenn man nach dem Erwärmen auf 60° dem gefällten Oxinat heißes (70°) Wasser (je nach der Menge des Überschusses 1 bis 4 ccm) zufügt und gut verrührt. Tabelle V zeigt, daß die Ausfällung von 10 γ Al nach 4stündigem Stehen im Kühlschrank vollständig ist.

Tabelle V.

Nach der Wärmebehandlung	Al-Zusatz in γ	Al gefunden in γ	Fehler in %
10 Stunden bei + 18° C	10	9,98	—0,2
2 „ „ + 3° „	10	9,54	—4,6
3 „ „ + 3° „	10	9,77	—2,3
4 „ „ + 3° „	10	9,98	—0,2
10 „ „ + 3° „	10	9,97	—0,3

[1] Beziehbar von Schott und Gen., Jena.

Bei dem Versuch, die Wärmebehandlung durch 12stündiges Stehenlassen im Kühlschrank zu ersetzen, wurden Minusfehler von durchschnittlich 10 bis 12% erhalten, ein Zeichen, daß die quantitative Ausfällung des Al-Oxinates zunächst höhere Temperaturen erfordert. Wird nach dem Erwärmen die Kühlung unterlassen, müssen die Proben bis zur quantitativen Ausfällung des Al 12 bis 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach dem Aufbewahren im Kühlschrank läßt man das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur (+ 20° C) annehmen und filtriert es dann.

Zur Erlangung richtiger Ergebnisse ist ein gründliches Waschen der Al-Oxinatfällung erforderlich. Selbst nach der 7. und 8. Waschung konnte im Waschwasser noch immer etwas Oxin durch Farbreaktion mit Naphthionsäure nachgewiesen werden. *Berg* (39) und *Lehmann* (4) benützten deshalb bei Al-Bestimmungen (über 200 γ) gesättigte, wäßrige Oxinlösung als Waschflüssigkeit. Die hohen Minuswerte, die sich nach der Methode von *Alten* ergaben, sind wahrscheinlich zum Teil auch auf Waschverluste infolge der merklichen Wasserlöslichkeit des Al-Oxinates zurückzuführen. Nach unseren Erfahrungen verursacht vorsichtiges Waschen mit kaltem Wasser von 15 bis 20° (dreimal je 1 ccm) noch keine nennenswerten Verluste, auch höher siedendes Benzin (Fraktion 80 bis 100°, zweimal destilliert) eignet sich als Waschmittel oder auch heiße, 50%ige Ammoniumchloridlösung (Tab. VI).

Tabelle VI. Versuche mit Benzin, heißer, 50%iger Ammoniumchloridlösung und kaltem Wasser als Waschflüssigkeit für Al-Oxinat (Fällungen im Filterbecher).

Waschung des Al-Oxinates	Al-Zusatz in γ	Al gefunden in γ	Fehler in %
Dreimal je 1 ccm heißes Wasser	10	9,3	—7
	20	19,1	—4,5
	50	49,3	—1,4
Dreimal je 1 ccm kaltes Wasser	10	9,98	—0,2
	20	19,86	—0,7
	50	50	0
Einmal 1 ccm kaltes Wasser, dreimal 2 ccm Benzin	10	10,01	+0,1
	20	19,92	—0,4
	50	50,6	+1,2
Dreimal je 1 ccm heiße, 50%ige NH_4Cl-Lösung	10	9,8	—2
	20	19,4	—3
	50	49,5	—1

Weiters wurden Fällungen von 10 bzw. 20 γ Al in 1, 2, 3 und 4 ccm Lösungsvolumen durchgeführt. Die Fällung wurde stets im Filterbecher vorgenommen, die Ergebnisse bringt Tabelle VII.

Tabelle VII.

Probenbezeichnung	Durchführung	Al-Zusatz in γ	Al gefunden in γ	Fehler in %
1	Al-Lösung 1 ccm, neutralisiert mit NH_4OH, 2 Tropfen Eisessig, 1 ccm gesättigte Na-Acetat-Lösung, 30 Minuten bei 60° C, 4 Stunden bei + 3° C	10	9,98	— 0,2
2	Al-Lösung 2 ccm, sonst wie Probe 1	20	18,74	— 6,3
3	Wie Probe 2, jedoch 12 Stunden bei + 3° C.....	20	19,94	— 0,3
4	Al-Lösung 1 ccm + 1 ccm Wasser, sonst wie Probe 1.....	10	8,9	—11,0
5	Wie Probe 4, jedoch 12 Stunden bei + 3° C.....	10	9,76	— 2,4
6	Wie Probe 5, jedoch vor der Fällung mit 2 ccm Wasser verdünnt	10	Bei Zusatz des Fällungsreagens keine, nach Kältebehandlung nur schwache Trübung von Al-Oxinat	
7	Wie Probe 6, jedoch vor der Fällung mit 3 ccm Wasser verdünnt	10	Kein Niederschlag von Al-Oxinat	
8	Wie Probe 4, jedoch 2 ccm gesättigte Na-Acetat-Lösung, 6 Stunden bei + 3° C	10	9,89	— 1,1
9	Wie Probe 2, jedoch 2 ccm gesättigte Na-Acetat-Lösung, 6 Stunden bei + 3° C	20	19,83	— 0,8
10	Wie Probe 6, jedoch 2 ccm gesättigte Na-Acetat-Lösung, 6 Stunden bei + 3° C	10	9,77	— 2,3
11	Wie Probe 10, jedoch 3 ccm gesättigte Na-Acetat-Lösung	10	9,82	— 1,8

Bei der Fällung geringer Al-Mengen (10 bis 20 γ) ist demnach die Lösung auf 1 ccm einzuengen oder ihr entsprechend mehr gesättigte Natriumacetatlösung zuzusetzen, um die bei der Komplexbildung auftretenden H-Ionen zu neutralisieren. Ein Acetatüberschuß ist dabei nur von Vorteil.

Nach diesen günstig verlaufenen Vorversuchen wurde die Ausfällung des Al in Zentrifugenröhrchen durchgeführt. Die Filtration erfolgt zweckmäßig in B 2-Porzellanfiltertiegeln (Inhalt 2 ccm). Nach dem Zentrifugieren wird die überstehende klare Lösung durch den Filtertiegel ab-

gesaugt. Hierauf wird der Niederschlag im Zentrifugenglas mit der Waschflüssigkeit versetzt, mit einem Glasstäbchen aufgewirbelt, neuerlich zentrifugiert und die darüberstehende Lösung wieder durch das Filter abgesaugt. Der Vorgang wird wiederholt und erst bei der dritten Waschung bringt man das Oxinat zum größten Teil in den Tiegel. Auf sorgfältiges Waschen der Wandungen des Zentrifugenglases ist zu achten. Der Rest des hellgelben Oxinatniederschlages von 10 γ Al wird im Zentrifugenglas in 1 ccm warmer, 30%iger Essigsäure gelöst und die Lösung sodann in den Filtertiegel gebracht, wo die Auflösung der Hauptmenge des Niederschlages erfolgt. Die Oxinatlösung wird unmittelbar in einen 200 ccm-Meßkolben gesaugt und sowohl das Zentrifugenglas als auch der Filtertiegel mit 10 bis 20 ccm warmem Wasser nachgewaschen. Größere Al-Mengen (20 bis 200 γ) werden in verdünnter Salzsäure (1 ccm Wasser + 3 Tropfen konz. Salzsäure) gelöst. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wird die Oxinatlösung mit Wasser auf 150 ccm verdünnt und mit 1 ccm der alkalischen Naphthionsäurelösung, 3 Tropfen konz. Salzsäure und gleich darauf mit 1 ccm Natriumnitritlösung versetzt. Zwecks Vermischung der Zusätze wird der Kolben geschwenkt und der Inhalt nach 2 Minuten Diazotierungszeit mit 20 ccm 8 n-Natronlauge alkalisch gemacht. Nach Entstehung der roten Farbe wird durchgeschüttelt, aufgefüllt und die Farblösung sogleich oder nach 1stündigem Stehen im Dunkeln mit einer in gleicher Weise hergestellten Oxin-Standardlösung kolorimetrisch verglichen.

Tabelle VIII.

Al-Zusatz in γ	Al gefunden in γ	Unterschied in γ	Fehler in %
10	9,67	0,33	—3,3
20	19,55	0,45	—2,3
50	49,2	0,8	—1,6
80	78,2	1,8	—2,3
100	101,4	1,4	+1,4
200	199,0	1,0	—0,5

Tabelle VIII bringt die Ergebnisse der in Zentrifugengläsern ausgeführten Fällungen. Die angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus 5 bis 10 Bestimmungen.

Die Resultate sind befriedigend, die Fehler bei höheren Al-Gehalten meist geringer als bei niedrigeren.

II. Die Versuche, die Bedingungen für die quantitative Bestimmung kleiner Mengen Al (10 γ Al/ccm) in *ammoniakalischer* Lösung festzustellen, wurden wieder vorerst mit Hilfe des Filterbechers ausgeführt, die Fällungen von Mengen über 100 γ wurden im Zentrifugenröhrchen vorgenommen. 1 ccm der salzsauren Al-Lösung (enthaltend 10 γ Al) wurde mit 1 Tropfen gesättigter Ammoniumtartratlösung[1] (bei Al-Mengen über

[1] *Berg* setzt der Al-haltigen Lösung Tartrat zu, um das Ausfallen von Aluminiumhydroxyd zu verhindern. Bei qualitativen Proben habe ich be-

100 γ wurden 2 Tropfen zugesetzt) und 0,5 ccm gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und mit Ammoniak neutralisiert (Indikator Methylorange). Nach Durchmischen wurde auf 60° erwärmt, das Al mit 2 Tropfen Oxinreagens gefällt und 1 Tropfen konz. Ammoniak hinzugefügt. Hierauf wurde die Probe auf dem Wasserbad (bei 60°) erwärmt und zur Vervollständigung der Fällung mindestens 4 Stunden im Kühlschrank (bei + 4°) aufbewahrt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle IX zusammengestellt (Mittelwerte aus je 10 Bestimmungen).

Tabelle IX.

Al-Zusatz in γ	Al gefunden in γ	Fehler in %
10	9,96	—0,4
20	20,4	+2,0
30	30,7	+2,3
40	40,1	+0,3
50	49,5	—1,0
100[1]	102,3	+2,3
200[1]	197,0	—1,5

Wie Tabelle IX zeigt, wurden auch mit der Fällung aus ammoniakalischer Lösung gute Ergebnisse erzielt. Das Volumen der Al-Lösung darf bei 10 bis 50 γ Al höchstens 1 ccm, bei Mengen von 50 bis 200 γ Al kann es 2 bis 4 ccm betragen. Auch bei kleineren Al-Mengen (10 γ und 20 γ Al) genügt für die vollständige Abscheidung schon ein 4stündiges Verweilen im Kühlschrank, wie aus Tabelle X ersichtlich ist.

Tabelle X.

Durchführung	Al-Zusatz in γ	Al gefunden in γ	Fehler in %
12 Stunden bei + 3° C	10	9,98	—0,2
12 „ „ + 3° „	20	19,96	—0,2
4 „ „ + 3° „	10	9,96	—0,4
4 „ „ + 3° „	20	19,94	—0,3

Die Vorschriften von *Berg* (39) zur Fällung größerer Mengen Al mit Oxin gelten sonach im wesentlichen auch für die Mikrobestimmung.

D. Bestimmung des Al in Gegenwart anderer Pflanzenaschenelemente.

Oxin gibt mit 29 Metallen schwer lösliche Niederschläge. In ammoniakalischer Lösung werden Mg (p_H = 9,5 bis 12,7) und Ca gefällt, in essigsaurer Fe und Mn, in ammoniakalischer und essigsaurer Lösung fallen Cu (p_H = 5,33 bis 14,55) und Zn (p_H = 4,6 bis 13,4) aus. Diese sechs Metalle sind es vor allem, die bei dem gewählten Weg die unmittelbare Bestimmung des Al in Pflanzenaschen behindern und daher vor der Fällung des Al ausgeschaltet werden müssen. Um die bei mikrochemischen

obachtet, daß sich Aluminiumhydroxyd mit Oxin ebenfalls zu Al-Oxinat umsetzt; ob das Al aus ammoniakalischer Lösung auch ohne Tartratzusatz durch Oxin quantitativ gefällt wird, wurde nicht geprüft.

[1] 2 Tropfen gesättigte Ammoniumtartratlösung.

Arbeiten immerhin mißlichen Filtrationen zu umgehen, versuchte ich, die störenden Ionen vornehmlich durch komplexe Bindung auszuschalten, und war bemüht, alle hierfür erforderlichen Teilarbeiten möglichst in einem Gefäß (Zentrifugenglas) auszuführen. Besondere Schwierigkeiten bot die Trennung des Al vom Fe.

Das von *G. Bertrand* und *G. Lévi* [(46), vgl. auch (47)] bei der Al-Bestimmung in physiologischem Material angewandte Trennungsverfahren beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der in der Aschenlösung auf Zusatz von Diammoniumphosphat, Ammoniumchlorid und Ammoniak gebildeten Phosphate. Aus ihnen wird zunächst durch Zusatz von Essigsäure das Calciumphosphat herausgelöst. Der verbleibende, aus Aluminium- und Eisenphosphat bestehende Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und das Al wird — nach Reduktion der Ferriionen zu Ferroionen mit Ammoniumbisulfit — auf Zusatz von Diammoniumphosphat und Ammoniumacetat wiederum als Phosphat gefällt, während das Ferrophosphat in Lösung bleibt. Nach Umfällung wird das Aluminiumphosphat gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen (mittlerer Fehler — 3%). Die Löslichkeit des Ferrophosphates in Essigsäure—Acetat benützen auch *C. L. A. Schmidt* und Mitarbeiter (48) zur Trennung großer Al-Mengen (22 mg) von Fe; als Reduktionsmittel verwenden sie Ammoniumthiosulfat. Beim Arbeiten nach dieser Vorschrift findet *Lehmann* (4) in Proben mit 10 mg Al und 5 mg Fe um 5 bis 7% zu hohe Al-Werte. Er führt diese Fehler auf unvollständige Reduktion der Ferriionen zu Ferroionen und die dadurch bedingte teilweise Ausfällung des Fe als Ferriphosphat zurück.

Den in seinen wesentlichen Zügen angeführten *Bertrand*schen Analysengang, der zunächst eine Absonderung der Phosphate des Al und Fe von den übrigen Phosphaten und anschließend eine Trennung des Fe vom Aluminiumphosphat vorsieht, suchte ich zunächst dadurch einfacher und wohl auch sicherer zu gestalten, daß das Fe, anstatt es auf dem Wege der Acetatlöslichkeit des Ferrophosphates zu entfernen, durch komplexe Bindung an Kaliumcyanid ausgeschaltet wurde. Ohne Kenntnis der Arbeit von *R. Lang* und *J. Reifer* (49), die das störende Dazwischentreten des Fe in derselben Weise behoben, stellte ich in Vorversuchen fest, daß im Ferrocyankomplex gebundenes Fe mit Oxin nicht reagiert und daher die Aluminiumfällung nicht stört, während zwei- und dreiwertiges Fe (auch in Spuren) mit Oxin grünschwarze Niederschläge gibt (Tab. XI, Mittelwerte von je 10 Bestimmungen).

Tabelle XI.

Fällung des Al im Filterbecher aus	Fe-Zusatz als K_4FeCy_6 in mg	Al-Zusatz in γ	Al gefunden in γ	Fehler in %
essigsaurer Lösung	10	10	9,96	—0,4
ammoniakalischer Lösung.....	10	10	9,95	—0,5

Zur vollständigen Ausfällung des Al wurde, wie S. 31 erwähnt, 30 Minuten bei 60° erwärmt. Tiefere Temperaturen (+ 40°) ergaben — 6,7% Fehler, bei höheren Temperaturen (80°) wurde auf dem Filter nach dem Lösen des Oxinates mit verdünnter Essigsäure ein geringer blauer Niederschlag beobachtet. Diese Wahrnehmung läßt auf die teilweise Zersetzung des Ferrocyankaliums bei höherer Temperatur schließen, wobei sich bildende Ferriionen zur Entstehung von Berlinerblau geführt haben mochten.

Da die Überführung des Ferrieisens in den Ferrocyankomplex in ammoniakalischer Lösung vorgenommen werden sollte, mußte Tartrat zugesetzt werden, um das Ausfallen von Aluminium- und Eisenhydroxyd (bzw. der entsprechenden Phosphate bei der Aschenanalyse) zu vermeiden. *Lehmann* (4) setzte bei seiner „ungekürzten Oxinmethode" der die Phosphate enthaltenden Lösung ebenfalls Tartrat zu, um beim Abscheiden der Phosphorsäure mit Ammoniak und Magnesiumsulfat das Al und Fe durch Komplexsalzbildung in Lösung zu halten. Die zur Maskierung des Al und Fe erforderliche Mindestmenge an gesättigter Ammoniumtartratlösung (Tab. XII) wurde, wie folgt, bestimmt.

Die salzsauren, Al und Fe enthaltenden Lösungen (Volumen 2 ccm, im Zentrifugenröhrchen) wurden mit 0,1 bis 0,2 ccm gesättigter Ammoniumtartratlösung gut vermischt und darauf mit 1 bis 3 Tropfen konz. Ammoniak versetzt, bis die Lösung alkalisch reagierte (Indikator Methylrot). Enthalten die Probelösungen Phosphationen (wie dies bei Pflanzenaschenlösungen stets der Fall ist), so trübt sich die Lösung durch ausfallendes Aluminium- und Eisenphosphat sofort oder im Falle einer stärkeren Ansäuerung erst beim Ammoniakalischmachen. Bei weiterem, tropfenweisem Zusatz von Ammoniak (3 bis 8 Tropfen) verschwindet die Trübung, weil sich das Al und Fe nunmehr an das Tartrat komplex binden. Zur Erzeugung des Ferricyankomplexes wurde das Reaktionsgemisch mit 3 bis 15 Tropfen gesättigter Kaliumcyanidlösung versetzt, 2 Minuten auf dem Glycerinbad zum Sieden erhitzt und darauf mit Kaliummetabisulfit reduziert. Nach Vermischen mit 0,5 ccm gesättigter Ammoniumchloridlösung und Erwärmen auf 60° wurde Oxin hinzugefügt, die getrübte Flüssigkeit mit einem Tropfen konz. Ammoniak versetzt, 30 Minuten bei 60° und 4 Stunden im Kühlschrank belassen (Tab. XII, Mittelwerte von je 5 Bestimmungen).

Tabelle XII.

Fe (als $FeCl_3$) in mg	Gesättigte Lösung von Ammontartrat in ccm	Al-Zusatz in γ	Al gefunden in γ	Fehler in %
2,3	0,1	10	9,8	— 2,0
2,3	0,5	10	6,6	—34,0
5,6	0,2	10	9,88	— 1,2
56,0	0,1	50	50,5	+ 1,0
56,0	0,2	50	49,5	— 1,0
100,0	0,2	100	98,5	— 1,5
100,0	0,5	100	97,0	— 3,0

Aus Tabelle XII geht hervor, daß bei Vorhandensein von 5 bis 100 mg Fe (als $FeCl_3$) ein Zusatz von 0,2 ccm gesättigter Ammoniumtartratlösung genügt, um das Ausfallen von Aluminium- und Eisenhydroxyd zu vermeiden. Hingegen verursachte der Zusatz von 0,5 ccm gesättigter Ammoniumtartratlösung zu einer 2,3 mg Fe enthaltenden Lösung einen Minusfehler von 34% bei der Bestimmung von 10 γ Al.

Da die Maskierung des Fe als $FeCy_6''''$ mit Kaliumcyanid die Reduktion des Fe(III) zu Fe(II) verlangt, mußte festgestellt werden, daß das als Reduktionsmittel verwendete Kaliummetabisulfit die quantitative Ausfällung des Al nicht beeinträchtigt (Tab. XIII, Mittelwerte von je 8 Bestimmungen).

Tabelle XIII.

Fällung im Filterbecher aus	KCN-Zusatz in g	Konz. Lösung von K-metabisulfit in Tropfen	Al-Zusatz in γ	Al gefunden in γ	Fehler in %
essigsaurer Lösung	0,25	1	10	10	0
ammoniakalischer Lösung.	0,25	1	10	9,97	—0,3

In weiteren Versuchen wurde ermittelt, ob der Zusatz des komplexbildenden Kaliumcyanids die Al-Fällung stört und wie hoch die Zusätze sein müssen, um eine gegebene Eisenmenge komplex zu binden (Tab. XIV).

Die Versuche wurden, wie auf S. 37 beschrieben, durchgeführt. Nach Zusatz von Kaliumcyanid färbte sich die Probelösung zunächst braun, wahrscheinlich infolge Bildung geringer Mengen von $FeCy_6'''$, die mit Fe(III) Braunfärbung geben. Im Glycerinbad nahm die Lösung eine grüngelbe Färbung an, da beim Kochen alles Fe(III) in $FeCy_6'''$ übergeführt wird. Auf Zusatz von Kaliummetabisulfit entfärbte sich die Lösung, wohl infolge der geringeren Färbekraft des entstandenen Kaliumferrocyanids.

Tabelle XIV.

Fe (als $FeCl_3$) in mg	Gesättigte Lösung von KCN in Tropfen	Gesättigte Lösung von Kaliummetabisulfit in Tropfen
5	3	1
25	3	1
38	6	1
50	6	1
75	15	1
100	15	1

Die aus Tabelle XIV ersichtlichen Zusätze von Kaliumcyanid und Kaliummetabisulfit sind die Mindestmengen, die erforderlich sind, um die angegebenen Fe-Mengen in Ferri- bzw. Ferrocyankalium zu überführen. Ein Überschuß von Kaliumcyanid und Kaliummetabisulfit schadete jedoch in keinem Falle. Das zugesetzte Kaliumcyanid muß bei der Bildung des $FeCy_6'''$ das Fe dem Tartratkomplex entziehen, was offenbar leicht vor sich geht. Die Aufgabe der Weinsäure besteht also auch darin, daß sie das Fe in

einer Bindungsform enthält, die eine Reaktion mit dem Kaliumcyanid ermöglicht.

Weitere Versuche betrafen die Phosphatausfällung und die Abtrennung der Phosphate des Al und Fe von den übrigen. Die Bestimmung von Al bei Zusatz von Phosphorsäure (0,5 ccm gesättigter Ammoniumphosphatlösung) und in Gegenwart steigender Fe-Mengen zeitigte die aus Tabelle XV ersichtlichen Ergebnisse (Mittelwerte von je 5 Bestimmungen).

Tabelle XV.

Fe (zugesetzt als $FeCl_3$) in mg	Al-Zusatz in γ	Al gefunden in γ	Fehler in %
5,6	10	9,72	—2,8
20,0	20	19,38	—3,1
25,0	50	51,4	+2,8
50,0	50	51,2	+2,4

Damit ist festgestellt, daß für die Ausfällung von Fe-Mengen bis 50 mg in jedem Falle 0,5 ccm gesättigte Ammoniumphosphatlösung genügen. Der Phosphatniederschlag läßt sich wegen seiner sandig-flockigen Beschaffenheit sehr gut abschleudern. Er haftet nicht an den Gefäßwänden und bei Verwendung konischer Zentrifugenröhrchen ballt er sich unten fest zusammen, so daß die überstehende klare Flüssigkeit ohne Verlust an Niederschlag abgehebert werden kann. Die Abtrennung der Phosphate des Al und Fe von den Phosphaten der übrigen Aschenelemente geschieht wie bei *Bertrand* mit Essigsäure. Weiters wurde geprüft, ob das Aluminiumphosphat durch Essigsäure, die zur Lösung anderer Phosphate angewendet werden muß, teilweise gelöst wird (Tab. XVI).

Tabelle XVI.

Fe (zugesetzt als $FeCl_3$) in mg	Al-Zusatz in γ	Al gefunden in γ	Fehler in %
0,1	50	17,4	—65,2
1,0	50	33,8	—32,2
5,0	50	41,6	—16,8
15,0	50	49,7	— 0,6
20,0	50	51,0	+ 2,0
30,0	50	50,4	+ 0,8
21,0	100	97,7	— 2,3
22,0	20	19,8	— 1,0
21,0	30	29,6	— 1,3

Aus salzsauren, Al und Fe in steigenden Mengen enthaltenden Lösungen wurden Al und Fe mit Ammoniumphosphat gefällt, der Niederschlag zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit durch Abhebern getrennt. Der Niederschlag wurde mit 3 ccm Eisessig versetzt und darin aufgewirbelt. Nach Zugabe von 5 ccm Wasser und guter Durchmischung wurde neuerlich zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit wie vorher abgehebert. Dann wurde der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure (1 ccm Eisessig + 7 ccm Wasser) behandelt, wieder zentrifugiert, nach Abhebern der Waschflüssigkeit in verdünnter Salzsäure gelöst, 0,2 ccm gesättigte Ammoniumtartratlösung zugesetzt und das Al nach Überführung des Fe in Ferrocyan bestimmt.

Kleine Mengen von Aluminiumphosphat (enthaltend 50 γ Al) zeigten demnach bei Gegenwart von wenig Fe eine weitgehende Löslichkeit in Essig-

säure. Durch Zusatz von 20 mg Fe, mitgefällt als Ferriphosphat, konnte jedoch die Löslichkeit des Aluminiumphosphates in Essigsäure stark vermindert werden. Es ist wahrscheinlich, daß das in großer Menge ausfallende Ferriphosphat das Aluminiumphosphat okkludiert und dadurch vor teilweiser Auflösung in der stark essigsauren Lösung schützt. Auch *Eveleth* und *Myers* (18) fällen neuerdings bei Aschenlösungen geringen oder unbekannten Fe-Gehaltes Al und Fe nach Zusatz von 1 mg Fe mit Diammoniumphosphat und Ammoniumacetat. Bei der Methode *Bertrands* äußerte sich die Löslichkeit des Aluminiumphophates in Essigsäure mutmaßlich deshalb nicht, weil er mit größeren Al-Mengen und geringeren Essigsäurekonzentrationen arbeitete. Bei der Festlegung des Essigsäurezusatzes in unseren Versuchen wurde vor allem darauf Bedacht genommen, daß bei Anwendung der Methode auf Aschenlösungen die Phosphate des Ca, Mg usw. verhältnismäßig rasch und vollständig in Lösung gehen.

Auf Grund der Vorversuche, die hier nur in einer Auswahl mitgeteilt werden konnten, wird für die Bestimmung kleinster Mengen Al in Pflanzenaschen nachstehender Analysengang empfohlen. Um genügend Al in der Lösung zu haben, ist von 2 bis 3 g Trockensubstanz auszugehen.

E. Arbeitsvorschrift.

Außer den auf S. 30f. angeführten Lösungen sind noch erforderlich:

1. Ferrichloridlösung: 19,36 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ werden in 100 ccm Wasser gelöst. 1 ccm der Lösung enthält 40 mg Fe.
2. Ammoniumphosphat, gesättigte Lösung.
3. Kaliumcyanid, gesättigte Lösung (Vorsicht!).[1]

1. *Fällung des Al und Fe als Phosphat und Trennung von den übrigen Aschenbestandteilen.* Ein aliquoter Teil der salzsauren Aschenlösung[2] wird im Zentrifugenröhrchen auf dem Wasserbad auf 3 bis 4 ccm eingedampft. Der Lösung werden (ohne Rücksicht auf ihren Eisengehalt) mindestens 20 mg Fe als Ferrichlorid, 0,5 ccm gesättigte Ammoniumphosphatlösung und 0,5 ccm gesättigte Ammoniumchloridlösung zugegeben. Die Lösung wird sodann mit 1 Tropfen Phenolphthalein versetzt und durch Zutropfen von verdünntem Ammoniak bis zur schwachen Rosafärbung alkalisch gemacht. Zwecks vollständiger Ausfällung der Phosphate wird die Probe unter ständigem Umrühren mit dem Glasstäbchen (zur Vermeidung eines Siedeverzuges) 2 Minuten im Glycerinbad aufgekocht. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur werden unter Rühren 3 ccm

[1] Die frisch bereitete Kaliumcyanidlösung ist in Fläschchen aus Geräteglas aufzubewahren. Aus gewöhnlichem Glas können bei längerem Stehen störende Mengen Ca in Lösung gehen.

[2] In gleicher Weise wurden die einer Aschenlösung nachgeahmten Salzgemische nach Ansäuerung mit etwas Salzsäure behandelt (s. S. 43).

Eisessig zugefügt, um den größten Teil der Phosphate bis auf Aluminiumphosphat und Ferriphosphat in Lösung zu bringen. Dann wird mit Wasser auf 8 ccm verdünnt, 3 Minuten gut verrührt und die Suspension 10 Minuten bei 2000 Touren/min. zentrifugiert. Die überstehende, klare Flüssigkeit wird abgehebert. Das Auswaschen des Eisen-Aluminiumphosphates erfolgt mit 8 ccm 10%iger Essigsäure. Das Sediment wird dabei mit dem Glasstäbchen gründlich verrührt. Nach neuerlichem Zentrifugieren wird die Waschflüssigkeit abgehebert und der Phosphatniederschlag umgefällt. Zu diesem Behufe wird er mit 2 ccm Wasser und 1 bis 2 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad gelöst. Nach Zugabe von 0,25 ccm gesättigter Ammoniumphosphatlösung und 0,25 ccm gesättigter Ammoniumchloridlösung wird die Lösung wieder mit Ammoniak gegen Phenolphthalein (Rosafärbung) schwach alkalisch gemacht. 2 Minuten im Glycerinbad aufgekocht, abkühlen gelassen und mit 1 ccm Eisessig angesäuert, um die Reste von noch vorhandenen anderen Phosphaten (Ca, Mg usw.) in Lösung zu bringen. Die Lösung (etwa 4 ccm) wird nun auf 8 ccm mit Wasser verdünnt, durchgerührt und zentrifugiert. Nun folgen Abhebern, Waschen (8 ccm 10%ige Essigsäure), Verrühren (5 Minuten), Zentrifugieren, Abhebern. Die so gereinigten Phosphate des Aluminiums und Eisens werden mit 8 ccm Wasser (ohne Essigsäure) wie vorher gewaschen (5 Minuten), der Phosphatniederschlag abgeschleudert, das Waschwasser abgehebert und die Phosphate schließlich in 0,5 bis 2 ccm 10%iger Salzsäure (je nach der Al-Menge) auf dem Wasserbad gelöst.

2. *Trennung des Aluminiums vom Eisen* durch Überführung des Ferrions in das Ferrocyanion und Fällung des Al in ammoniakalisch-tartrathaltiger Lösung. Nach dem Abkühlen wird die Probe mit 0,2 ccm gesättigter Ammoniumtartratlösung versetzt, gut vermischt und mit 3 bis 8 Tropfen konz. Ammoniak alkalisch gemacht (Indikator Phenolphthalein), bis die anfängliche Trübung verschwindet (vgl. S. 37). Dann werden 6 bis 15 Tropfen (Überschuß schadet nicht) einer frisch bereiteten, gesättigten Kaliumcyanidlösung zugefügt und die klare, nun braune Lösung 2 Minuten im Glycerinbad unter ständigem Rühren (zur Vermeidung eines Siedeverzuges) aufgekocht. Dabei ist darauf zu achten, daß auch die den Gefäßwänden anhaftenden Flüssigkeitsreste auf Siedetemperatur gebracht werden (Neigen des Röhrchens nach der entsprechenden Seite und Wiederaufkochen). Die nach dem Sieden grüngelbe Lösung versetzt man noch heiß mit 1 Tropfen gesättigter Kaliummetabisulfitlösung. Die Reduktion zu Ferrocyan erfolgt sofort, wobei die Lösung farblos wird. Damit sich nicht Spuren von Ferricyan der Reduktion entziehen, sorgt man wieder für eine gute Durchmischung.

Nach Zusatz von 0,5 ccm gesättigter Ammoniumchloridlösung wird die Lösung auf 60° erwärmt und das Al mit 2 bis 8 Tropfen Oxinlösung (je

nach der Menge des vorhandenen Al) gefällt. Zuvor ist das Volumen der Lösung nach der zu erwartenden Al-Menge zu bemessen.[1] Es beträgt bei 10 γ Al 0,5 bis 1 ccm, bei 20 bis 50 γ Al 2 ccm, bei Mengen über 50 γ Al 2 bis 5 ccm. Bei großem Oxinüberschuß fügt man nach dem Erwärmen auf 60° 4 bis 5 ccm heißes (60 bis 70°) Wasser zu und verrührt gut. Der Oxinüberschuß wird dadurch in Lösung gehalten. Die Ausfällung des Al als Oxinat ist nach ½stündigem Stehen der Probe bei 60° und 4stündiger Aufbewahrung im Kühlschrank quantitativ. Der Oxinatniederschlag kann mit 3 ccm kaltem Wasser, mit Benzin oder heißer 50%iger Ammoniumchloridlösung gewaschen werden (s. S. 32). Nachdem die aus dem Kühlschrank genommene Probe Zimmertemperatur angenommen hat, wird der Oxinatniederschlag zunächst im Zentrifugenröhrchen wiederholt mit der Waschflüssigkeit behandelt (s. S. 33f). Die Waschflüssigkeiten werden durch einen B 2-Porzellanfiltertiegel filtriert, in welchen erst nach der dritten Waschung die Hauptmenge des Oxinates übergeführt wird. Niederschlagsmengen unter 50 γ Al löst man in 2 ccm warmer 30%iger Essigsäure, größere Mengen bringt man mit 10 Tropfen Eisessig oder 3 Tropfen konz. Salzsäure in Lösung. Mit dem Lösungsmittel wird zunächst der Rest des Oxinates im Zentrifugierröhrchen, dann die Hauptmenge im Filtertiegel gelöst und die Lösung unmittelbar in den Meßkolben (200 ccm bei Mengen von 20 bis 100 γ Al) abgesaugt, in dem die Farbentwicklung stattfindet. Nachgewaschen wird portionsweise mit 20 ccm warmem Wasser.

3. *Kupplung des Oxinrestes mit Naphthionsäure zum Azofarbstoff.*

Nachdem die Oxinatlösung Zimmertemperatur angenommen hat, verdünnt man sie mit Wasser auf ein Volumen von 150 ccm. Darauf fügt man 1 ccm der Naphthionsäurelösung und 1 ccm der Natriumnitritlösung hinzu, vermischt durch Schwenken des Kolbens und läßt 2 Minuten diazotieren. Nun macht man mit 20 ccm 8 n-Natronlauge alkalisch, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und vermischt gut. Die permanganatfarbene Lösung kann sofort oder nach 1 Stunde (Aufbewahrung im Dunkeln) gegen die in gleicher Weise hergestellte Oxin-Standardlösung (1 ccm entsprechend 4 γ Al) kolorimetriert werden. Eine weitgehende Angleichung der Farbtöne der zu prüfenden Lösung und der Standardlösung

[1] Da sich das Volumen der Lösung, in welchem das Al mit Oxin gefällt wird, nach dem Al-Gehalt der Probe zu richten hat, empfiehlt es sich, in der Aschenlösung vorher eine orientierende Al-Bestimmung durchzuführen. Im Zentrifugenröhrchen werden zu je 1 ccm Aschenlösung 20 mg Fe zugesetzt. Nach der Fällung des Al und Fe als Phosphate wird der Niederschlag mit Essigsäure behandelt, zentrifugiert, gewaschen, das Fe maskiert und das Aluminiumphosphat in Oxinat übergeführt. Aus der Menge des gefällten Oxinates kann bei einiger Übung auf den annähernden Al-Gehalt geschlossen werden. Auf Grund dieser Schätzung wird sodann das geeignete Volumen an Probelösung für die quantitative Bestimmung verwendet.

ist nicht erforderlich, da selbst bei einem Verhältnis von 10 γ : 40 γ Al die Fehler nicht über 2% hinausgehen. Stark gefärbte Lösungen können auch nach Erzeugung der Farbe nach Zusatz von 10 ccm 8 n-Natronlauge mit Wasser verdünnt werden, ohne daß die Richtigkeit der kolorimetrischen Bestimmung darunter leidet, gleichgültig ob sie sofort oder erst nach 4 Stunden ausgeführt wird.

Als Beweise für die Brauchbarkeit der Arbeitsvorschrift wurden Al-Bestimmungen in Salzgemischen und in Pflanzenaschenlösungen mit bekanntem Zusatz von Aluminiumchlorid durchgeführt:

Al-Bestimmung in künstlichen Salzgemischen. Den Angaben über den Mineralstoffgehalt von Pflanzen (50) ist zu entnehmen, daß etwa 1 Teil Al auf 2,3 bis 250 Teile Mg, auf 12 bis 833 Teile Ca und auf 0,8 bis 882 Teile Fe entfällt. Auf Grund dieser angeführten Mindest- und Höchstverhältnisse wurde eine Reihe von Salzgemischen hergestellt, die neben Al noch Fe, Ca und Mg enthielten und außerdem kleine Zusätze von Mn, Zn und Cu entsprechend dem stark zurücktretenden Gehalt der Pflanzenaschen an diesen „Spurenmetallen" erhielten. Die Ergebnisse der Al-Bestimmung in solchen Lösungen sowie ihre Zusammensetzung sind aus Tabelle XVII zu ersehen. Außer den in Spalte 1 angegebenen Fe-Mengen wurden allen Lösungen je 20 mg Fe als Ferrichlorid zugefügt (s. S. 40).

Tabelle XVII.

Fe (zugesetzt als $FeCl_3$) in mg	Ca (zugesetzt als $CaCl_2$) in mg	Mg (zugesetzt als $MgCl_2$) in mg	Zn (zugesetzt als $ZnSO_4$) in mg	Mn (zugesetzt als $MnSO_4$) in mg	Cu (zugesetzt als $CuSO_4$) in mg	Al-Zusatz in γ	Al gefunden in γ	Fehler in %
2	3	2	0,05	0,05	0,025	20	19,82	—0,9
1	10	5	0,1	0,5	0,1	30	29,2	—2,7
5	20	5	0,8	0,1	0,05	50	48,8	—2,4
1	5	2	0,1	0,1	0,1	100	99,4	—0,6
—	0,5	0,1	0,05	0,05	0,025	50	50,5	+1,0
15	35	15	1,0	1,0	0,5	50	51,6	+3,2
5	25	5	0,8	0,1	0,05	50	50,8	+1,6
15	20	15	1,0	1,0	1,0	50	50,8	+1,6
0,1	0,5	1	0,1	0,1	0,1	50	49,7	—0,6
15	20	15	0,01	0,01	0,01	50	48,7	—2,6
0,1	0,5	1	0,01	0,1	0,01	50	49,2	—1,6
—	20	15	0,5	0,5	0,5	150	144,0	—4,0

Die Versuche mit Salzlösungen lieferten somit befriedigende Ergebnisse. Allerdings bildet nach hier nicht ausgewiesenen Erfahrungen 20 γ Al die untere Grenze der Bestimmbarkeit. Bemerkt sei, daß die Phosphatfällung in schwach alkalischer Lösung (Rosafärbung mit Phenolphthalein) erfolgen muß. Bei höherer Alkalität löst sich besonders das Calciumphosphat in Essigsäure langsam und meist nur teilweise. Die in

der Arbeitsvorschrift vorgesehene Umfällung des Al-Fe-Phosphates ist notwendig, da bei größeren Ca- und Mg-Mengen das Aluminium-Eisenphosphat noch Spuren von Erdalkaliphosphaten eingeschlossen enthält, die bei der Fällung mit Oxin Mehrwerte verursachen würden. Für das Gelingen der Al-Bestimmung ist es wichtig, daß der Al-Fe-Phosphatniederschlag sorgfältig ausgewaschen wird (Essigsäurezusatz, Zentrifugieren, Abhebern). Die Verunreinigung des Niederschlages mit anderen Metallen äußert sich beim Kochen der Lösung im Glycerinbad (Umsetzung des Fe(III) in $FeCy_6'''$) durch das Auftreten einer Phosphattrübung. Eine derartige Probe muß natürlich ausscheiden.

Al-Bestimmungen in Pflanzenaschenlösungen mit bekanntem Zusatz von Aluminiumchlorid. Zwecks weiterer Prüfung der Brauchbarkeit des eingeschlagenen Analysenganges wurden zu Pflanzenaschenlösungen bestimmte Al-Mengen zugesetzt. Wie folgende Versuche zeigen, konnten die Al-Zusätze quantitativ wiedergefunden werden.

1. *Drepanocladus fluitans.* Die aus etwa 2 g Trockensubstanz erhaltene Aschenlösung wurde auf 50 ccm aufgefüllt. In 0,5 ccm dieser Lösung wurden 56,34 γ Al ermittelt. Zu 0,5 ccm der Aschenlösung wurde 1 ccm Aluminiumchloridlösung, enthaltend 20 γ Al, hinzugefügt. Gefunden wurden 75,47 γ. Berechnete Menge: 76,34 γ Al. Somit beträgt der Fehler — 1,1%.

2. *Juncus bufonius.* Die aus etwa 3 g Trockensubstanz erhaltene Aschenlösung wurde auf 50 ccm aufgefüllt. In 1 ccm dieser Lösung wurden 66,48 γ Al ermittelt. Zu 1 ccm der Aschenlösung wurde 1 ccm Aluminiumchloridlösung, enthaltend 30 γ Al, hinzugefügt. Gefunden wurden 95,79 γ. Berechnete Menge: 96,48 γ Al. Somit beträgt der Fehler — 2,3%.

3. *Juncus bufonius* (Pflanze von anderem Standort). Die wieder aus etwa 3 g Trockensubstanz erhaltene Aschenlösung wurde auf 50 ccm aufgefüllt. In 1 ccm dieser Lösung wurden 65,79 γ Al ermittelt. Zu 1 ccm der Aschenlösung wurde 1 ccm Aluminiumchloridlösung, enthaltend 10 γ Al, hinzugefügt. Gefunden wurden 75,61 γ. Berechnete Menge: 75,79 γ Al. Somit beträgt der Fehler — 1,8%.

Angaben über den Al-Gehalt verschiedener Pflanzen, der mit der hier beschriebenen Methode ermittelt wurde, werden den Gegenstand einer gesonderten Arbeit bilden.

Zusammenfassung.

Die verschiedenen kolorimetrischen Verfahren der Al-Bestimmung wurden auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Im Anschluß an jene Methoden, die eine Fällung des Al mit 8-Oxychinolin und die Bildung eines Azofarbstoffes aus dem Oxinrest des Al-Oxinates vorsehen, wird der Oxinrest mit diazotierter Naphthionsäure zu einem permanganatfarbenen Farbstoff ge-

kuppelt, der sich bei Einhaltung gewisser Bedingungen für die kolorimetrische Messung sehr gut eignet. Die die Al-Fällung störenden Ionen werden aus der Aschenlösung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Phosphate entfernt, die Fe-Ionen durch komplexe Bindung an Kaliumcyanid und Reduktion zu Ferrocyan ausgeschaltet. Die auf S. 40ff. geschilderte Arbeitsvorschrift gestattet es, Mengen über 20 γ Al mit einem Fehler von durchschnittlich $\pm$ 2% (maximal $\pm$ 3%) zu bestimmen und alle Manipulationen bis zur Fällung des Al mit Oxin in *einem* Gefäß (Zentrifugenröhrchen) durchzuführen. Die Eignung des in allen Einzelheiten ausgearbeiteten Analysenganges wird an Salzgemischen und an Pflanzenaschenlösungen mit bekannten Al-Zusätzen dargetan.

Schrifttum.

1. *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig 1931. S. 220.
2. *R. Rinne*, Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung **39**, 278 (1935).
3. *R. Rinne*, Chem.-Ztg. **57**, 992 (1933).
4. *K. B. Lehmann*, Arch. Hyg. **106**, 309 (1931).
5. *R. Berg*, Ztschr. analyt. Chem. **71**, 30 (1927); vgl. auch *R. Berg*, Das o-Oxychinolin „Oxin". Stuttgart 1935.
6. *W. D. Hatfield*, Ind. Engin. Chem. **16**, 233 (1924).
7. Referat in: Ztschr. analyt. Chem. **70**, 156 (1927).
8. *E. Naumann*, Chem.-Ztg. **57**, 315 (1933).
9. *F. Alten, H. Weiland* und *E. Knippenberg*, Ztschr. analyt. Chem. **96**, 91 (1934).
10. *L. P. Hammet* und *G. T. Sottery*, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 142 (1925).
11. *G. E. F. Lundell* und *H. B. Knowles*, Ind. Engin. Chem. **18**, 60 (1926).
12. *J. H. Yoe* und *W. L. Hill*, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2395 (1927).
13. *V. C. Myers, J. W. Mull* und *D. B. Morrison*, Journ. biol. Chemistry **78**, 595 (1928).
14. *O. B. Winter, W. E. Thrun* und *O. D. Bird*, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2721 (1929); vgl. Ber. wiss. Biol. **12**, 748 (1930); Ztschr. analyt. Chem. **88**, 464 (1932); Mikrochemie **12**, 345 (1933).
15. *O. B. Winter* und *O. D. Bird*, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2964 (1929).
16. *H. Steudel*, Biochem. Ztschr. **235**, 387 (1932).
17. *G. J. Cox, E. W. Schwartze, R. M. Hann* und *R. B. Unangst*, Ind. Engin. Chem. **24**, 403 (1932).
18. *D. F. Eveleth* und *V. C. Myers*, Journ. biol. Chemistry **113**, 449 (1936).
19. *K. B. Lehmann*, Arch. Hyg. **102**, 349 (1929).
20. *J. M. Kolthoff*, Chem. Weekbl. **24**, 447 (1927).
21. *F. L. Hahn, H. Wolf* und *G. Jäger*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1394 (1924).
22. *F. L. Hahn*, Mikrochemie **11**, 33 (1932).
23. *F. L. Hahn*, Mikrochemie, *Pregl*-Festschrift, 127 (1929).
24. *M. L. de Brouckère* und *E. Belche*, Bull. Soc. chim. Belg. **36**, 288 (1927); vgl. *A. Pinkus* und *E. Belche*, Bull. Soc. chim. Belg. **36**, 3, 277 (1927).
25. *F. Martin*, Thèse, Bruxelles 1926.
26. *P. Meunier*, Bull. Soc. Chim. biol. **17**, 548 (1935); vgl. *L. G. Willis*, Bibliographie of References to the Literature on the Minor Elements, Chilean Nitrate Educ. Bureau, New York. 2. Aufl., 1936. S. 5.

27. *F. W. Atack*, Journ. Soc. chem. Ind. **34**, 641, 936 (1915).
28. *J. H. Yoe* und *W. L. Hill*, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 748 (1928).
29. *E. P. Underhill* und *F. J. Peterman*, Amer. Journ. Physiol. **90**, 1 (1929); vgl. Mikrochemie **12**, 343 (1933).
30. *L. K. Wolff* und Mitarbeiter, Chem. Weekbl. **20**, 193 (1923).
31. *A. Stock*, *P. Praetorius* und *O. Preiß*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1571 (1925).
32. *W. Ohlmüller-O. Spitta*, Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. Berlin 1931. S. 126.
33. *J. Joshii* und *T. Jimbo*, Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **65**, (1932).
34. *A. P. Mussakin*, Ztschr. analyt. Chem. **105**, 351 (1936).
35. *E. Eegriwe*, Ztschr. analyt. Chem. **76**, 438 (1929).
36. *M. Trénel* und *F. Alten*, Angew. Chem. **47**, 813 (1934).
37. *E. Schantl*, Mikrochemie **2**, 174 (1924); vgl. *F. Goppelsroeder*, Journ. prakt. Chem. **101**, 408 (1867); Ztschr. analyt. Chem. **7**, 195 (1867).
38. *H. W. Estill* und *R. L. Nugent*, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 168 (1926); vgl. Ztschr. analyt. Chem. **39**, 416 (1900); **70**, 316 (1927); Mikrochemie **12**, 331 (1933).
39. *R. Berg*, Ztschr. analyt. Chem. **71**, 369 (1927).
40. *F. L. Hahn*, Chem.-Ztg. **50**, 754 (1926).
41. *F. L. Hahn* und *K. Vieweg*, Ztschr. analyt. Chem. **71**, 122 (1927).
42. *M. Teitelbaum*, Ztschr. analyt. Chem. **82**, 366 (1930).
43. *O. Folin* und *W. Denis*, Journ. biol. Chemistry **12**, 239 (1912).
44. *F. Alten, H. Weiland* und *H. Loofmann*, Angew. Chem. **46**, 668 (1933).
45. *E. Schwarz v. Bergkampf*, Ztschr. analyt. Chem. **69**, 321 (1926).
46. *G. Bertrand* und *G. Lévi*, Ann. Science agronom. Française **2**, 1 (1932); vgl. Ann. Inst. Pasteur **47**, 680 (1931); Compt. rend. Acad. Sciences **192**, 525 (1931).
47. *G. Bertrand* und *G. Lévi*, Compt. rend. Acad. agric. France **17**, 235 (1931).
48. *C. L. A. Schmidt* und *D. R. Hoagland*, entnommen *E. E. Smith*, Al-compounds in food. New York 1928.
49. *R. Lang* und *J. Reifer*, Ztschr. analyt. Chem. **93**, 162 (1933).
50. *K. Boresch*, Tabulae biologicae periodicae **10/11**, 315 (1935).

Hygroscopic Substances in Microanalysis

Part I.

New Techniques for Drying and Weighing Solids

By

H. K. Alber

Microchemical Department, Biochemical Research Foundation of the Franklin Institute, Philadelphia, Pa., U. S. A.

(Eingelangt am 24. März 1938.)

Introduction

During recent years the author has come in contact with many of the difficulties involved in the weighing of hygroscopic substances for quantitative milligram procedures. Many personal observations have been included in a survey of the existing methods, already published.[1] As the influence of moisture on dried samples plays an especially important rôle in investigations on biochemical substances isolated from tissues, a closer study of the factors involved became necessary in this laboratory. Some of the known procedures have been improved and new ones have been developed and carefully tested.

In a study of hygroscopicity it is convenient to group substances on the basis of the extent to which they exhibit this property. According to the experience of the author, which is in good agreement with *Hayman*'s[2] statements, three degrees of *relative hygroscopicity* should be differentiated. It is important to refer to a certain amount of dry sample as a standard. For a 5 mg. sample they would be as follows:

A. The weight does not increase by more than 2 μg. per minute after the sample has been placed on a microchemical balance. No special weighing vessels are required, but fast working and correction for the moisture adsorbed during manipulation are necessary.[3]

[1] *H. K. Alber*, Introduction to the use and care of the microchemical balance, with a review of the weighing tools and of the methods of weighing solid and liquid compounds. Mimeographed outline. 53 pages. Copyrighted 1936, Washington, D. C.

[2] *D. F. Hayman*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **4**, 256 (1932); ibid. **10**, 55 (1938); Mikrochemie **23**, 238 (1937).

[3] *R. T. Milner* and *M. S. Sherman*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **8**, 427 (1936); Mikrochemie **21**, 142 (1936).

B. The increase in weight during the first 5 minutes on the balance exceeds 25 μg. The procedures described in this paper are intended for substances of this type.

C. In contact with the atmosphere the weight of the material increases beyond the above range. The sample must be handled, i. e., dried, weighed, or transferred to a reaction vessel, without coming into contact with the atmosphere even for a few seconds, because the momentary pick-up of moisture would render the analytical results completely false (see footnote 3, p. 47).

The values of relative hygroscopicity are, of course, influenced by the relative humidity of the air, but for practical purposes the above classification will be sufficiently accurate and is referred to in the several procedures mentioned below.

As is well known, the problem of "drying" substances to constant weight involves not only the removal of adsorbed moisture or water of hydration, but in many cases the elimination of other volatile matter as well, e. g., adsorbed solvents, alcohol of solvation, volatile impurities, etc. Oxidation or decomposition may occur during the drying process. Since small changes in the set-up may produce differences in the analytical results, it becomes absolutely necessary to report the actual conditions prevailing during the "drying" of a substance.[4] Frequent disagreements in the literature can probably be traced to lack of definiteness in stating conditions.

Apparatus

Charging tube with ground cap: — As early as 1931, a charging tube with a cap was used by the author while dealing with hygroscopic substances in *F. Emich*'s laboratory. This tool, a logical development of *Lieb* and *Krainick*'s long-stemmed weighing tube,[5] is widely used in the U. S. A., but seems to be unknown in Europe. In the German literature a long-stemmed weighing tube with a ground-in stopper is mentioned only by *Pregl-Roth*,[6] and even a weighing tube stoppered with a cork has been only recently reported by *Friedrich* and *Mandl*[7] for the accurate weighing of hygroscopic substances.

The charging tube with ground cap is made of soft glass or "Jena Geräte Glas", but not of Pyrex glass,[8] and is counterpoised with a rod

[4] *G. L. Miller* and *V. du Vigneaud*, Journ. Biol. Chemistry **118**, 101 (1937). — *E. W. Flosdorf* and *G. W. Webster*, ibid. **121**, 353 (1937). — *K. H. Slotta* and *W. Forster*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1082 (1938).

[5] *H. Lieb* and *H. G. Krainick*, Mikrochemie **9**, 367 (1931).

[6] *F. Pregl* [*H. Roth*], Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., see p. 96. Berlin 1935.

[7] *A. Friedrich* and *F. Mandl*, Mikrochemie **22**, 14 (1937).

[8] Pyrex glass tends to accumulate electrical charges which lead to erroneous results in microchemical weighing procedures; see e. g., *W. M. Sperry*, Mikrochemie **12**, 151 (1933).

of the same material and preferably of the same shape. The weight is about 1 to 1,5 g., thus bringing it into the favorable weighing range of the microchemical balance. Proper dimensions of the charging tube with ground cap (Fig. 1) are essential for efficiency, especially if it is to be used for drying procedures.

The charging tube is designed to hold 10 to 20 mg. of substance, even in the case of very fluffy material, so that at least check analyses can be performed with one filling. The inside of the chamber must be uniform in bore in order to minimize the danger of blowing the sample out of the chamber when heat or vacuum is applied. Substances which rapidly give off considerable amounts of volatile matter show this behavior to a high degree, especially if the bore of the chamber is at any point smaller than that of the opening. After much experience with fluffy materials, such as proteins, nucleic acids, etc., an inner diameter of 5 mm. was chosen for the opening

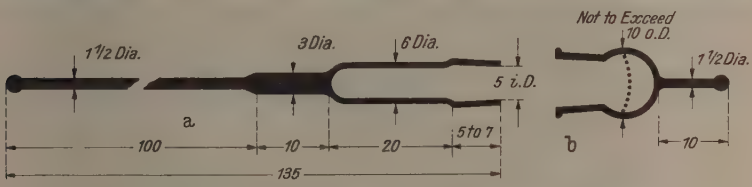


Figure 1. Charging tube with ground cap. (Dimensions given in mm.).

of the chamber. The length of the perfectly fitting ground joint, 5 to 7 mm., prevents the absorption of moisture for many hours, even with substances of type C. A 3 mm. thick connecting rod from chamber to stem helps to stabilize the position of the charging tube on the hooks of the balance pan bows by partly counteracting the extra weight of the cap. It also reduces the danger of breakage on the base of the chamber. The "dead" space in the cap is reduced to a minimum, but this is determined by the glassblower who requires a certain tube volume in preparing the ground joint. The ideal size would be as indicated by the dotted line in *b* (Fig. 1).

Metal rack for holding two charging tubes: — For drying of samples in charging tubes certain advantages are offered by the use of a metal rack, the construction of which is easily seen from Fig. 2. It is inexpensive, since it may be prepared in the laboratory from aluminum sheet, holds two charging tubes at the same time, and fits any of the *Abderhalden* drying pistols,[9] which are available in nearly all organic laboratories.

[9] The metal rack shown in Fig. 2 was obtained from *Carl von Czoernig*, Radnor, Pa., and fitted into the improved *Abderhalden* vacuum drying apparatus with interchangeable ground joints, purchased from Scientific Glass Apparatus Co., Bloomfield, N. J.

Procedures

The following procedures have been developed mainly in connection with analyses on hygroscopic compounds obtained from biochemical work in this laboratory.[10,11] Inorganic hydrates, purine and pyrimidine derivatives, xanthine, mercaptans and arsenic containing substances, nucleic acids, nucleoproteins, nucleohistones, etc., some containing considerable amounts of ash, no longer presented difficulties after introducing these methods of drying and weighing hygroscopic substances.

Moisture determination: — The carefully cleaned charging tube with ground cap is placed on the metal rack in the *Abderhalden* drier in such a way that the cap is inside one of the two compartments *A B C* (Fig. 2). Since the diameter of the semicircle, at *A*, is smaller than the outer diameter of the rim on the cap *b* (Fig. 1), the latter is smoothly removed

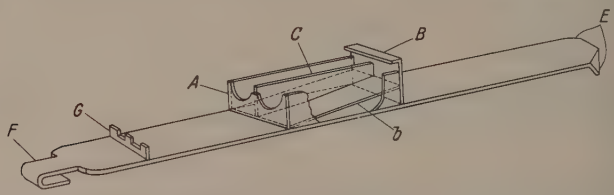


Figure 2. Metal rack for holding 2 charging tubes with ground caps during drying procedure. Approx. $^1/_3$ natural size.

from the ground joint by moving out the stem of the charging tube towards *F* (Fig. 2) for a distance of about 10 mm. Thus, the cap rests in the compartment in a slightly inclined position due to the construction of the bottom *b*, while a safe position of the charging tube is secured by means of one of the openings in *G*, which holds the stem of the tube and thus prevents rolling. For about 15 minutes the empty charging tube is kept under the conditions of the following drying procedure; then dry air is allowed to enter the *Abderhalden* drier and the pear shaped bulb, containing the drying agent (preferably Anhydrone), is removed. By means of capillary forceps[12] or *Friedrich*'s assay tongs ("Kornzange"), the charging tube is pushed forward, and the cap is tightly fitted over the ground joint. The back wall, *B* in Fig. 2, against which the short handle of the cap rests, offers sufficient resistance to accomplish this. The charging tube is lifted from the rack, placed beside the microchemical

[10] *H. K. Alber* and *J. Harand*, Journ. Franklin Inst. **224**, 729 (1937); Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 403 (1938). Figure 3 of the latter article shows the complete set-up of the drying apparatus as used in the present investigation.

[11] *E. McDonald*, Journ. Franklin Inst. **225**, 121 (1938).

[12] *H. K. Alber*, Mikrochemie **18**, 92 (1935).

balance for 20 minutes, and then upon the hooks of the left pan bows for an additional 5 minutes with the balance doors open. After closing the latter, and waiting another 5 minutes, the weight of the empty tube is determined within 2 μg., using the appropriate glass rod as counterpoise. The time intervals given correspond to a previous heat treatment at 100° C.; for lower temperatures, constant weight is reached with shorter waiting periods.

To *fill the charging tube,* the stem is grasped with chamois—protected fingers, two chamois cots being slipped over index finger and thumb of the left hand, and the tube taken from the hooks. The cap is removed with forceps and placed on a clean piece of paper, and, while holding the charging tube horizontally, the sample is inserted into the chamber with a 4 mm. wide spatula. The ground joint is dusted with a camel's hair brush, and the cap fitted on tightly. After 10 minutes, the weight of charging tube plus "moist" sample can be determined as before. The zero reading of the balance must be taken soon afterwards, since, during the long time interval of drying, considerable changes in the equilibrium of the balance may occur. With the capillary forceps the charging tube is again inserted into the drier as previously described.

The vacuum is applied slowly and carefully, otherwise the substance may be blown out of the tube. The time of drying cannot be predicted and depends on the amount and properties of the sample. The *Abderhalden* drier is most advantageous due to the ease with which the temperature is kept constant, and because it requires no special supervision. The loss of moisture, or volatile matter in general, is determined after the weight of the charging tube plus dried sample remains constant in two successive weighings with intermediate drying; any change of the zero reading on the balance is included in the calculation.

Moisture determinations performed in this manner are very accurate and reproducible even in the case of hygroscopic substances of type C, since the short time interval between the opening of the drier and the closing of the charging tube is not sufficient to allow access of appreciable amounts of moisture. The drier of *Unterzaucher*[13] is manipulated in a similar manner. Therefore, the accuracy of the moisture determination was confirmed by comparison with the procedure of *Unterzaucher*, using a tumor nucleoprotein which was isolated from Philadelphia rat tumor by Dr. *E. G. Kelley.*[14]

Moisture determination in charging tube with ground cap: 13,034 mg. sample lost 1,347 mg. volatile matter in $8^1/_2$ hours at 5 mm. Hg. and 60° C., corresponding to $10{,}3_3\%$ moisture. Moisture determination in the

[13] *J. Unterzaucher,* Mikrochemie **18**, 315 (1935).

[14] A detailed report of this work will be published in Journ. Biol. Chem.; see also footnote 11, p. 50.

Unterzaucher apparatus (see footnote 13, p. 51): 15,790 mg. sample lost 1,649 mg. volatile matter under the same conditions, corresponding to $10{,}4_4\%$ moisture.

Useful applications of the above technique which make for a considerable saving of time are found in the weighing of 1. sodium carbonate samples for standardizing acids, 2. hygroscopic substances in the determination of the neutralization equivalent, 3. compounds with high vapor pressure (but not including the drying which, of course, would yield incorrect results), 4. substances with disagreable odors, such as mercaptans, seleno-compounds,[15] which thus can be handled without the usual discomfort, and 5. materials liberating vapors which may corrode delicate parts of the microchemical balance.

Transfer and weighing of the dried sample for nitrogen determinations by the Dumas-method: — Hygroscopic substances demand a special procedure for mixing with CuO and introduction into the combustion tube in nitrogen-*Dumas* determinations. If the standard mixing tube of *Pregl* (see footnote 6, p. 48) is used, particles of the hygroscopic substance will cling to the walls so strongly, that the transfer to the combustion tube will not be quantitative. (The same annoying behavior is shown by finely powdered substances due to electrostatic charges.) In such cases the sample is best transferred to a porcelain or copper boat, and mixed with fine copper oxide (40 to 80 mesh) in the combustion tube itself (see footnote 2, p. 47; footnote 3, p. 47). By means of the charging tube with ground cap the transfer is made much easier and can be recommanded here, because the sample, which remains in the tube, is exposed to the atmosphere for a moment only.

The technique of transfer to the porcelain boat is as follows: The weighed charging tube containing the dried compound is brought to the boat by means of capillary forceps or chamois-protected fingers. After removing the cap, the opening of the chamber is held directly over the boat, the tube is tapped slightly and given a slight circular movement which helps the substance to roll and fall easily into the boat. If the cap is replaced immediately, the remaining sample will not have adsorbed any moisture to render incorrect weighings. The amount of sample taken is determined by again weighing the closed charging tube after 10 minutes, during which period the sample may be transferred to the combustion tube and the analysis continued without delay. Since no changes in the weight of the closed charging tube are noticeable, the last determined weight serves as the first figure for the sample in the next determination. The capacity of the charging tube allows check determinations, in some

[15] It has been observed that selenium compounds sometimes volatilize with the deposition of dark decomposition products on the various parts of the microchemical balance.

cases as many as six, to be made with the one dried sample. The number of determinations depends, of course, on the density of the compound under investigation. Substances of type B, and even of type C if the relative humidity of the room is not too high, will give satisfactory results. The compounds mentioned at the beginning of this chapter have been analyzed by means of this transfer procedure.

As one example from the many routine analyses performed in this laboratory, a highly hygroscopic nucleic acid has been chosen; by means of the transfer technique it was protected from moisture adsorption for 6 successive determinations, as seen from the following checks not only in the nitrogen, but also in the phosphorus, carbon and hydrogen values. Nucleic acid, isolated from thymus gland (see footnote 14, p. 51), was dried, the ash content was found to be 10,8% and the moisture 12,4%. The following determinations were carried out in succession on the dried sample without any further drying. A sample of 3,272 mg. gave $15{,}6_2$% N; 6,208 mg. sample gave $15{,}6_3$% N, using the above technique; 3,823 mg. sample gave 9,20% P; 5,898 mg. sample gave 4,34% H and $36{,}7_0$% C; 5,011 mg. sample gave 4,30% H and $36{,}6_5$% C, using the technique of transfer described in the next section; 2,859 mg. sample gave 9,25% P. The last phosphorus determination was carried out after an interval of 18 hours, during which the closed charging tube containing the sample did not change its weight more than 3 μg.

Transfer and weighing of the dried sample for carbon and hydrogen determinations: — If correct hydrogen values are desired, the transfer of the dried sample into the combustion tube has to be carried out with special precautions. The following technique of transfer will yield results within the limits of error of the elementary analysis for substances of type B. No claim is made that this procedure works for hygroscopic substances of type C, although with a few compounds of this type (saponins, chlorophyll) satisfactory results have been obtained.

The charging tube with the dry sample is weighed during the waiting period of 10 minutes after wiping the absorption tubes. A micro platinum boat is placed on a metal block in a large desiccator filled with P_2O_5 in order to produce a moisture-free atmosphere for the necessary manipulations during the transfer of the sample. The weighed absorption tubes are connected to the combustion train. The sample is transferred from the charging tube to the boat by performing all the manipulations previously described inside the desiccator, the cover of which is removed only during this time. Boat plus sample are immediately inserted into the side-arm combustion tube. The charging tube is capped, returned to the balance, and weighed after about 15 minutes, i. e., after finishing the first combustion, which needs most of the attention of the operator. If one suspects that the sample in the charging tube has gained in weight

during the manipulations by adsorbing water on moist days,[16] the drying is repeated for another hour and the weight checked again. A different sample may be analysed during this period in order to avoid loss of time.

The use of a micro porcelain boat instead of the platinum boat is recommended for samples containing phosphorus or ash. In these cases, the bottom of the boat is covered with $K_2Cr_2O_7$, fine CuO or V_2O_5, the sample added, and some more flux placed on top of the sample; the contents of the boat are quickly but carefully mixed by means of a short piece of platinum wire which remains in the boat during the combustion. The dry atmosphere in the large desiccator prevents access of moisture to the sample during these manipulations.

Additional precautions are necessary in the weighing of dried samples of type C for carbon and hydrogen determinations. From the experience of the author the only sound method under such conditions involves the drying of the sample in the combustion tube itself, as discussed by *Hayman* (see footnote 2, p. 47) and *Lindner*,[17] preference being given to *Lindner*'s method if hydrogen is determined volumetrically.

That the above described technique of transferring samples for carbon and hydrogen determination works well with substances of type B and practically no moisture is taken up from the remaining sample during the time of transferring is shown on the example of a tumor nucleoprotein (see footnote 14, p. 51). The final weight of the charging tube plus some sample was 10,724 mg. after performing a carbon and hydrogen determination which gave 50,0$_0$% C and 6,41% H. After being heated for 1 hour at 60° C. and 5 mm. Hg in the *Abderhalden* drier the weight of the same tube was 10,719 mg.; the carbon and hydrogen determination on the sample taken from this tube (after the heating) gave 50,0$_7$% C and 6,39% H.

Routine method of analysing hygroscopic solids: — Routine analyses with hygroscopic substances of types B and C are very tedious and time consuming, especially if a complete elementary analysis for 6 or 7 different constituents is necessary, e. g., in the case of biochemical substances, where determinations of moisture, ash, carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, and phosphorus are required on the same sample. Since numerous requests for such ultimate analyses are handled in this laboratory, the drying of an individual sample for the determination of *each* constituent would entail a great deal of work and consume much time.

[16] A relative humidity of 80% or more, and high temperatures of from 35 to 40° C. are frequently observed in the combustion rooms of microchemical laboratories on the east coast of the U. S. A. in summer time.

[17] *J. Lindner*, Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, pp. 367/68. Berlin 1935.

To eliminate both of these disadvantages, a simpler procedure was investigated and tested. The procedure is common practice in macroanalysis, and seems to have been used in microanalysis on complicated systems, e. g., solid fuels.[18] It has apparently not been mentioned in the microchemical literature for pure, but hygroscopic, compounds of type B and C, and for this reason shall be described here. Two factors militate against the general use of this procedure: first, no change in the moisture content of the original sample must occur over an interval of a day or even a few days; and second, the volatile matter determined must be strictly one substance, e. g., water, ethyl alcohol, ethyl ether, etc.

The procedure is best illustrated by means of a substance in which all volatile matter is assumed to be water. A moisture determination on 10 to 20 mg. of the original sample is carried out by means of the charging tube with ground cap in the *Abderhalden* drier, thus giving a sufficiently accurate value for the water content in a reasonably short time. At the time of taking the sample for the moisture determination, enough of the original (moist) substance for a series of elementary analyses is inserted into one or two charging tubes fitted with ground caps. The necessary amounts are weighed out as the various elementary analyses are performed. The results of the latter are then recalculated for the dry sample on the basis of the moisture determination, the corrections being applied to each sample weight taken and to the water value in the carbon and hydrogen determination.

The advantages of such a combined procedure are: — Considerable time is saved by running the elementary analyses while the time consuming moisture determination is proceeding; this fact is important in cases where the efficiency of successive steps in purifications, completeness of reactions, etc., has to be controlled. The sample is kept in closed charging tubes which prevent any change in the moisture content of the original sample even over a period of several days with considerable changes in the relative humidity of the room. This makes the routine method possible for general use. A moist sample having a low relative hygroscopicity does not tend to adsorb new moisture during the short time of exposure to air; at least in comparison with dry substances this tendency will be reduced to a minimum, so that the analytical results are not influenced.

---

[18] *A. A. Benedetti-Pichler*, Ztschr. analyt. Chem. **61**, 305 (1922). — *W. R. Kirner*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **5**, 363 (1933); ibid. **7**, 294 (1935). Some of the results in these papers are calculated on a moisture-free basis, but no definite statement is given in regard to the method used for deriving the results. In general, it seems that even finely powdered coal belongs to type A of relative hygroscopicity, since the first author could weigh samples for carbon and hydrogen determinations in an open boat.

The second of the above mentioned factors which influence the use of this procedure must be known, or assumed, from the history of the sample under consideration. If, e. g., 10% of the volatile matter found is ethyl ether, the carbon and hydrogen values will be considerably influenced. The other determinations, such as for nitrogen, phosphorus, sulfur, will show no deviations, since the interfering substance in the determination of the volatile matter does not contain any of these elements. In doubtful cases, it is advisable to perform a determination with a dried sample, which should give the same results, provided the volatile matter was only one substance.

This routine method has been used on numerous compounds with success and checked against the standard procedure, in which individual samples have been dried for each of the elementary analyses; the comparison showed agreement of the values for carbon, hydrogen, nitrogen, and phosphorus within the limits of error of the analytical method.

Acknowledgement: The author wishes to thank Dr. *J. Harand* and Dr. *W. G. Batt* of the microchemical department, who carried out many of the experiments and analyses connected with this problem.

Summary

The weighing of hygroscopic solids in milligram procedures is influenced mainly by the relative hygroscopicity of the substance. Three types of hygroscopicity are differentiated according to the moisture adsorption in μg. of a 5 mg. sample. These types are similar to those described by *Hayman*.

Charging tubes with ground caps offer many advantages for the drying as well as for the weighing of solids of medium hygroscopicity (type B), and also partly for those of extremely high hygroscopicity (type C). A metal rack has been designed to serve as tube holder in the *Abderhalden* drier. Accurate moisture determinations are easily performed, even for compounds of type C.

The transfer of the dried samples to the reaction vessels without too long an exposure to air is described for the nitrogen-*Dumas* and carbon and hydrogen determinations.

A routine method for the ultimate analysis of hygroscopic solids has been carefully tested. As known from macroanalytical work, an accurate moisture determination is performed with one part of the original sample; another portion, protected from changes in the moisture content, is used for the various elementary analyses. The main advantage is a considerable saving of time and reduction of manipulative work.

The different procedures are illustrated with experiments on hygroscopic substances of biological origin.

Studies on the Application of Salts of Complex Ions to the Microscopic Detection of Anions

V.

Nitropentamminocobaltic Chloride (Xanthocobaltic Chloride)

By

W. A. Hynes and **L. K. Yanowski**

Contribution from the Analytical Laboratories of Fordham University, New York, N. Y.

(Eingelangt am 2. Mai 1938.)

The orange-yellow xantho-, or nitropentamminocobaltic chloride, $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$, was chosen as the second of the monosubstituted cobaltammines to be studied as a microscopic reagent because of its stability both as a solid and in solution. The substance forms spontaneously from its stereoisomer, the dull carmine-red nitritopentamminocobaltic chloride, slowly when dry and more rapidly in solution, especially in the presence of hydrochloric acid. The nitrito complex will be the subject of the next in this series of studies.

The xantho chloride was made by a modification of the method originally suggested by *S. Jörgensen*.[1]

Experimental Part

A saturated aqueous solution of the xanthocobaltic chloride was used for the reactions. A drop of this reagent, on evaporation, furnished small prismatic crystals as shown in Fig. 1. The technique employed in carrying out the determinations was identical with that outlined in the first communication of this series.[2] The crystals of the following salts are orange-yellow in color.

Oxalate ion: A 1% solution of the anion (15,2 mg. of $Na_2C_2O_4$/ml.) formed an immediate precipitation (Cf. Fig. 2). Crystals appeared in 8 minutes when 0,2% solutions were used. L. I.: 40 γ of $C_2O_4^{--}$.

Tartrate ion: A solution containing 1% of the free acid gave immediate separation of oblong prisms as in Fig. 3. On diluting to 0,1% solution of the anion, these prisms appeared in 4 minutes. L. I.: 20 γ of $H_2C_4H_4O_6$.

[1] *S. Jörgensen*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **17**, 463 (1898).

[2] *W. Hynes* and *L. Yanowski*, Mikrochemie **23**, 1 (1937).

Dithionate ion: A 1% solution of the anion (15,1 mg. of $Na_2S_2O_6 \cdot 2\,H_2O$/ml.) formed in 7 minutes long needles as in Fig. 4. L. I.: 0,2 mg. of $S_2O_6^{--}$.

Thiosulfate ion: A 1% solution of the anion (22 mg. of $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$/ml.) furnished in approximately 6 minutes feathery needles as represented in Fig. 5. L. I.: 0,2 mg. of $S_2O_3^{--}$.

Chromate ion: A 1% solution of the anion (16,7 mg. of K_2CrO_4/ml.) gave an immediate precipitation of very small clumps resembling frost crystals (Cf. Fig. 6). These are still detectable, although present in lesser numbers in concentrations of 0,01% of anion and hence may be missed by an inexperienced worker at this low dilution. At this latter concentration crystallization occurs in 7 minutes. L. I.: 2 γ of CrO_4^{--}.

Bifluoride ion: A 1% solution of the anion (20 mg. of KHF_2/ml.) formed rounded hexagonal platelets immediately (Fig. 7). On diluting to 0,1% of anion, crystals appeared in 4 minutes. At 0,05% dilution the results were unsatisfactory. L. I.: 20 γ of HF_2^-.

Phosphomolybdate ion: A 1% solution of the anion (10,4 mg. of $Na_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$/ml.) gave an immediate precipitation of dendritic crystals appearing as in Fig. 8 under a cover slip. On diluting to 0,1% these crystals appeared in 6 minutes. L. I.: 20 γ of $PO_4 \cdot 12\,MoO_3^{---}$.

Insufficiently characteristic precipitates were obtained with silicotungstic and sulfosalicylic acids and with alkali metal salts of the following anions: acetate, borotartrate, cobaltinitrite, fluosilicate, iodide, molybdate, nitrate, nitroprusside, secondary orthophosphate, orthovanadate, paratungstate, persulfate and pyrophosphate.

Turbidities of varying densities which remained noncrystalline even after the expiration of the 10 minute time limit were obtained with phosphomolybdic and phosphotungstic acids, dipicrylamine and the alkali metal salts of the following anions: bicarbonate, biniodate, ferrocyanide, metaphosphate, metasilicate, metavanadate, molybdate, permanganate, phosphotungstate, pyroantimonate, sulfite, tellurate and tungstate.

No reactions were obtained with solutions of the following acids: benzoic, boric, citric, formic, malic, malonic, naphthionic, oxalic, salicylic, succinic, sulfanilic and uric, nor with solutions of the alkali metal salts of the following anions: arsenate, arsenite, azide, benzoate, bisulfate, bisulfite, bitartrate, bromate, bromide, carbonate, chlorate, citrate, dichromate, ferricyanide, fluoride, formate, hypophosphite, iodate, metaborate, nitrite, perchlorate, salicylate, selenate, selenite, succinate, sulfate, tartrate, tetraborate and thiocyanate.

The xanthocobaltic ion appears to be only slightly less active than the flavocobaltic ion and more reactive than either the croceo or purpureocobaltic ions.

Fig. 1.

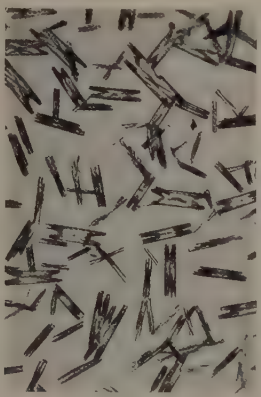


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

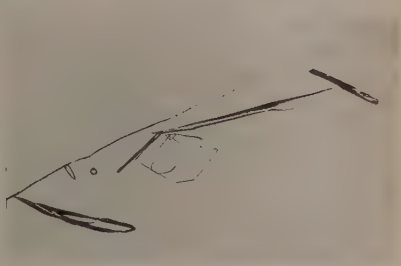


Fig. 5.

Fig. 6.

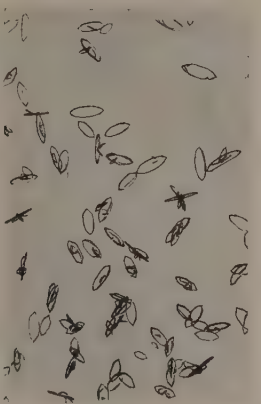


Fig. 7.

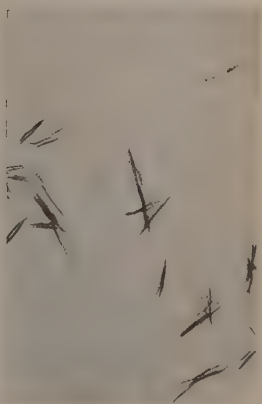


Fig. 8

Fig. 1—8. Tests with Nitropentamminocobaltic Chloride.

Fig. 1. Reagent alone, 180×. Fig. 2. Oxalate, 40×. Fig. 3. Tartrate, 120×. Fig. 4. Dithionate, 12×. Fig. 5. Thiosulfate, 180×. Fig. 6. Chromate, 200×. Fig. 7. Bifluoride, 200×. Fig. 8. Phosphomolybdate, 440×.

We would recommend the xanthocobaltic ion as being especially suitable for the identification of the bifluoride, chromate, dithionate and oxalate ions.

Summary

The following anions gave characteristic crystalline reaction products with the xanthocobaltic chloride: bifluoride, chromate, dithionate, oxalate, phosphomolybdate, tartrate and thiosulfate. The crystals obtained with bifluoride, chromate, dithionate and oxalate ions are sufficiently characteristic to be useful for the detection and identification of these anions.

Acknowledgment

For assistance rendered in preparing the reagent used, we are indebted to Mr. *M. Shiller* and the *Works Progress Administration for the City of New York* under Project No. 465-97-3-120.

Studies on the Application of Salts of Complex Ions to the Microscopic Detection of Anions

VI.

Nitritopentamminocobaltic Chloride (Isoxanthocobaltic Chloride)

By

L. K. Yanowski and W. A. Hynes

Contribution from the Analytical Laboratories of Fordham University, New York, N. Y.

(Eingelangt am 2. Mai 1938.)

The dull carmine-red nitritopentamminocobaltic chloride, isoxanthocobaltic chloride, $[Co(NH_3)_5(ONO)]Cl_2$, was chosen as the sixth in this series of studies because of previous use of nitrito derivatives,[1] and also because of stereoisomerism with the xantho compound listed in our last communication.

The isoxantho chloride was prepared according to a modification of the method originally proposed by *Jörgensen*.[2] The compound is very unstable and is transformed to the isomer, the xantho chloride, somewhat slowly when solid and very rapidly when in solution, particularly in the presence of free hydrochloric acid. Hence, fresh samples of the solid were prepared daily and kept in the ice-box after drying.

Experimental Part

A freshly saturated aqueous solution of the isoxanthocobaltic chloride was prepared each hour during the course of the experimental procedure. A drop of this solution, when evaporated gave small thin rhombohedra as shown in Fig. 1. The large prisms appearing here are due to minute amounts of purpureocobaltic chloride which cannot be completely removed, and the small prismatic particles are due to some xantho compound formed during the evaporation. Both of these impurities, however, are present in quantities too small to interfere with the characteristic reactions of the nitrito substituent.

Oxalate ion: Within 2 minutes a solution containing 1% of anion (15,2 mg. of $Na_2C_2O_4$/ml.) gave a bushy formation of oblong rods as in

[1] *L. Yanowski* and *W. Hynes*, Mikrochemie **23**, 143, 280 (1937/38).

[2] *S. Jörgensen*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **5**, 168 (1894).

Fig. 2. On diluting to 0,1% of anion, these appeared in 7 minutes. L. I.: 20 γ of $C_2O_4^{--}$.

Pyroantimonate ion: A solution containing 0,1% of anion (1,2 mg. of $K_2H_2Sb_2O_7$/ml.) furnished small, round, biscuit-shaped bodies immediately (Cf. Fig. 3). At lower dilutions results were unsatisfactory. L. I.: 20 γ of $H_2Sb_2O_7^{--}$.

Dithionate ion: A solution containing 1% of the anion (15,1 mg. of $Na_2S_2O_6 \cdot 2\,H_2O$/ml.) gave needles shorter and heavier than those formed by the xantho compound in 8 minutes (Cf. Fig. 4). These needles also require a slightly longer time for development than do those formed by the xantho compound. L. I.: 0,2 mg. of $S_2O_6^{--}$.

Thiosulfate ion: A solution containing 1% of the anion (22 mg. of $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$/ml.) gave in 7 minutes the formations represented in Fig. 5. These crystals grew very slowly. L. I.: 0,2 mg. of $S_2O_3^{--}$.

Chromate ion: A solution containing 1% of the anion (16,7 mg. of K_2CrO_4/ml.) gave an immediate precipitation of very small prisms as in Fig. 6. At a dilution of 0,01% of anion, these separated in 5 minutes. L. I.: 2 γ of CrO_4^{--}.

Perchlorate ion: A solution containing 1% of the anion (14 mg. of $KClO_4$/ml.) formed in 2 minutes bodies as in Fig. 7. Results were unsatisfactory at lower dilutions. L. I.: 0,2 mg. of ClO_4^{-}.

With the exception of the chromate which is yellow, the crystals of the above salts are salmon colored.

Insufficiently characteristic precipitates were obtained with naphthionic acid and with alkali metal salts of the following anions: biniodate, fluosilicate, iodide, nitrate, sulfate, tellurate and xanthate.

Turbidities of varying densities, which remained noncrystalline, even after the expiration of the 10 minute time limit, were obtained with phosphomolybdic, phosphotungstic and silicotungstic acids, dipicrylamine, and the alkali metal salts of the following anions: benzoate, bifluoride, dichromate, ferrocyanide, metaphosphate, metasilicate, metavanadate, molybdate, orthoarsenite, orthovanadate, paratungstate, permanganate, phosphomolybdate, phosphotungstate, pyrophosphate, sulfite, tartrate, tellurite and tungstate.

No reactions were obtained with solutions of the following acids: benzoic, boric, citric, formic, maleic, malonic, naphthionic, oxalic, succinic, sulfanilic, sulfosalicylic, salicylic, tartaric and uric, nor with solutions of alkali salts of the following anions: acetate, azide, bicarbonate, bisulfate, bisulfite, bitartrate, borotartrate, bromate, bromide, carbonate, chlorate, citrate, cobaltinitrite, ferricyanide, fluoride, formate, hypophosphite, iodate, metaborate, molybdate, nitrite, nitroprusside, orthoarsenate, secondary orthophosphate, persulfate, salicylate, selenate, selenite, tartrate, tetraborate and thiocyanate.

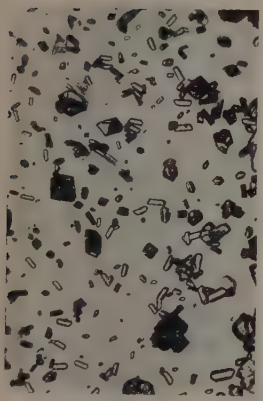


Fig. 1.

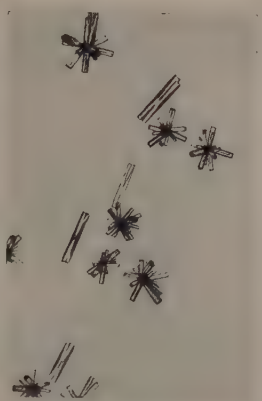


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

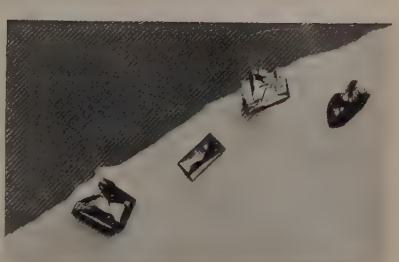


Fig. 7.

Fig. 1—7. Tests with Nitritopentamminocobaltic Chloride.

Fig. 1. Reagent alone, 200×. Fig. 2. Oxalate, 120×. Fig. 3. Pyroantimonate, 200×. Fig. 4. Dithionate, 200×. Fig. 5. Thiosulfate, 200×. Fig. 6. Chromate, 200×. Fig. 7. Perchlorate, 200×.

Owing to the instability of the reagent, we would recommend it for the detection or identification of only the perchlorate and pyroantimonate ions.

Summary

The following anions gave characteristic crystalline reaction products with the isoxanthocobaltic chloride: chromate, dithionate, oxalate, perchlorate, pyroantimonate and thiosulfate. The crystals obtained with perchlorate and pyroantimonate ions are sufficiently characteristic to be useful for the detection and identification of these anions.

Acknowledgment

For assistance rendered in preparing the reagent used, we are indebted to Mr. *M. Shiller* and the *Works Progress Administration for the City of New York* under Project No. 465-97-3-120.

Die Mikrochemie in den Vereinigten Staaten von Amerika.

Von

C. Tiedcke.

Aus dem Laboratory of Microchemistry, New York City.

(Eingelangt am 27. Mai 1938.)

Es dürfte für den Chemiker im allgemeinen und für den Mikrochemiker im besonderen nicht uninteressant sein, über die Verbreitung und Entwicklung mikrochemischer Methoden in den Vereinigten Staaten von Amerika etwas zu erfahren. Um es vorwegzunehmen, die mikrochemische Methodik, die in ihrem Ursprung im wesentlichen mit den Namen *Behrens*, *Emich* und *Pregl* verknüpft ist, hat in USA. eine staunenerregende Entwicklung durchgemacht. Und es ist nicht zuviel gesagt, wenn man die Feststellung machen kann, daß neben Österreich[1] heute die USA. und hier besonders New York das Zentrum mikrochemischer Forschung darstellen. Viele Schüler, insbesondere von *Pregl* und *Emich*, sind im Laufe der Jahre nach den Vereinigten Staaten gekommen und haben wesentlich dazu beigetragen, daß die Mikrochemie in diesem Lande so heimisch geworden ist. Bei diesen Schülern handelt es sich keineswegs immer um europäische, viele Amerikaner sind seinerzeit nach Graz gegangen, um aus dem Munde und aus der Hand *Pregl*s selbst Belehrung und Übung in der Ausführung mikrochemischer Methoden zu erlangen. Im Laufe der Jahre haben diese Methoden dann im eigenen Lande Schule gemacht und das Resultat ist augenfällig. Ich, der ich Gelegenheit hatte, die diesbezüglichen Verhältnisse in den wichtigsten „mikrochemischen Ländern" Europas kennenzulernen, nämlich Österreich,[1] Deutschland und der Schweiz, habe mit Verwunderung feststellen können, welche gewaltige Verbreitung mikrochemische Methoden in USA. gefunden haben und in welch eindringlicher Weise an der Verbesserung alter Methoden und der Erarbeitung neuer teilgenommen wird. Die Wirkung konnte natürlich nicht ausbleiben. Sie zeigt sich u. a. auch darin, daß die Mikrochemie eine absolut selbständige Stellung als Disziplin der Chemie erlangt hat. Die Mikrochemie umfaßt in der *American Chemical Society* eine Sektion für sich und tritt auf Kongressen absolut unabhängig von den vielen anderen Sektionen auf, wie sie auch

[1] Es ist hier von den Verhältnissen *vor* dem Zusammenschluß Österreichs mit dem Deutschen Reiche die Rede.

in anderen Ländern bestehen (Abteilung für organische Chemie, anorganische Chemie, Farbenchemie, Mineralölchemie, Wasserchemie u. a.). Auf der Herbsttagung der *American Chemical Society* in Rochester z. B. (die *A. C. S.* hält jedes Jahr zwei Hauptversammlungen ab) waren etwa 250 Mikrochemiker bei den 18 verschiedenen Vorträgen der Abteilung Mikrochemie anwesend.[2]

Es ist zweckmäßig, in diesem Zusammenhang den Begriff „Mikrochemiker" näher zu erläutern. Die Mikrochemie stellt ja nicht eine Disziplin der Chemie in dem Sinne dar, wie etwa die Biochemie, Ölchemie oder Farbenchemie. Denn in allen Zweigen der Chemie wenden wir heute zum Teil mikrochemische Methoden an. Der Ausdruck „Mikrochemie" ist nicht bezugnehmend auf eine Körperklasse, sondern auf die Menge der zur Untersuchung gelangenden Substanz, sei diese eine organische, eine anorganische, ein Farbstoff, ein Mineralöl oder sonst irgendein chemischer Stoff. Unter mikrochemischer Analysenmethodik verstehen wir schlechthin die Analyse kleiner und kleinster Probemengen. Auch die vielen medizinisch-chemischen Untersuchungsmethoden sind ja fast durchweg Mikromethoden. Wenn hier von der Verbreitung und Entwicklung mikrochemischer Methoden in USA. die Rede sein soll, so sollen im besonderen nur diejenigen Methoden einbegriffen sein, die sich mit der Bestimmung der organischen Grundelemente befassen, also die typischen *Pregl*schen Methoden. Und die meisten der oben erwähnten 250 Mikrochemiker sind in dieser Richtung spezialisiert. Sie wirken in den mikrochemischen Abteilungen, die vielen Universitätslaboratorien, Forschungsinstituten und großen Industrielaboratorien angegliedert sind. Das ist in Deutschland z. B., soweit ich dort die Verhältnisse übersehen konnte, wesentlich anders, zumal dort noch manches Laboratorium den makrochemischen Methoden den Vorzug gibt, zum Teil auch „Halb-Mikromethoden" anwendet. *Pregl*sche Methoden haben überall in Amerika die Makromethoden verdrängt und der Name *Pregl* steht hier in sehr hohem Ansehen.

Zur Heranbildung der erforderlichen, verhältnismäßig großen Zahl von Mikroanalytikern in USA. dienen die an vielen Universitäten und Colleges abgehaltenen mikrochemischen Kurse. Schon im Jahre 1925 hat *J. B. Niederl* den ersten mikrochemischen Kursus in Amerika eingeführt, und zwar am Washington Square College der New York University. Ihm und *A. A. Benedetti-Pichler* verdankt die Mikrochemie in erster Linie ihre gewaltige Entwicklung und Verbreitung in USA. Heute sind an allen New Yorker Universitäten und Colleges Möglichkeiten für die Erlernung der organischen Mikroelementaranalyse vorhanden (Columbia-University,

[2] Diese Zahl umfaßt natürlich nur einen Teil der in USA. wirkenden Mikrochemiker. Denn die gewaltige Ausdehnung der Vereinigten Staaten und damit die riesigen Entfernungen machen es erklärlich, daß nur etwa 25 bis 30% aller amerikanischen Chemiker diese Kongresse besuchen.

Fordham-University, City-College, Polytechnic Institute of Brooklyn). Und von New York aus setzte die Verbreitung mikrochemischer Methoden über das ganze Land ein mit dem Ergebnis, daß heute an verschiedenen Universitäten und Forschungsinstituten mikrochemische Kurse abgehalten werden.

Es ist natürlich zu unterscheiden zwischen dieser Art von Kursen und der an vielen Universitäten und Hochschulen zahlreicher Länder bestehenden Möglichkeit der Erlernung organischer Mikromethoden. Die organische Elementaranalyse — sei sie „makro" oder „mikro" ausgeführt — gehört ja z. B. in Deutschland zum allgemeinen obligatorischen Studiumsgegenstand eines jeden Chemiestudenten, der sein Studium mit einer Dissertation chemischen Inhaltes abzuschließen gedenkt. Doch ist diese Erlernung mehr oder weniger nur als Einführung zu bewerten, während die Teilnahme an einem der bezeichneten Kurse, wie sie im übrigen heute an verschiedenen Universitäten und Instituten fast über die ganze Welt bestehen, ein weit tieferes Eindringen in die Materie gewährleistet.

Es ist nun nicht so, daß jeder, der an einem solchen Kursus teilnimmt, sich später ausschließlich als Mikroanalytiker betätigt. Viele betreiben diese Studien nur nebenher, etwa wie ein Chemiestudent Vorlesungen über theoretische Physik hört und später kaum je für diesen immerhin für ihn abseits liegenden Wissenschaftszweig direkte Anwendung findet. Trotzdem stellen natürlich die mikrochemischen Kurse, die übrigens an einigen Universitäten sogar zum allgemeinen obligatorischen Lehrgang gehören, das Reservoir dar, aus dem die Vereinigten Staaten ihren Bedarf an Mikrochemikern schöpfen. In Deutschland werden meines Wissens nur in Leipzig mikrochemische Kurse (vergleichbar mit denen in USA.) abgehalten, während dagegen in Österreich und in der Schweiz an verschiedenen Stellen Kurse dieser Art stattfinden. Es ist klar, daß dort, wo die Mikrochemie eine solch große Verbreitung gefunden hat, Hand in Hand mit ihr auch an der Verbesserung alter Methoden und der Ausarbeitung neuer Methoden gearbeitet wird. Es soll hier nicht meine Aufgabe sein, auf all das näher einzugehen, was von Autoren, die in den Vereinigten Staaten wirken, erarbeitet worden ist. Das Wichtigste soll und muß aber gestreift werden, zumal ich feststellen konnte, daß nicht alles, was hier in Amerika erarbeitet wird, in europäischen Ländern bekannt wird.

Es liegt das meines Erachtens zum Teil daran, daß nicht immer an zweckentsprechendster Stelle veröffentlicht wird. Was speziell die Mikrochemie anbelangt, so steht für die Veröffentlichung von Arbeiten mikrochemischen Inhaltes die internationale Zeitschrift „Mikrochemie" zur Verfügung, die dadurch betont internationalen Charakter aufweist, daß sie Originalabhandlungen mikrochemischen Inhaltes in deutscher, englischer, französischer und italienischer Sprache bringt.

Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ist zweifellos die wichtigste und am weitaus häufigsten ausgeführte Methode in der quantitativen organischen Elementaranalyse. An ihrer Vervollkommnung ist schon zu

Pregls Zeiten, nicht weniger aber nach seinem Tode in der intensivsten Weise gearbeitet worden.[3]

Es sind ganz besonders zwei Veränderungen in ihrer Ausführungsform, die meines Erachtens einen erheblichen Fortschritt darstellen und die zum Teil ihren Ausgang von USA. nahmen. Die eine Veränderung ist die Verbrennung im alleinigen Sauerstoffstrom und die Beendigung der Analyse nicht nach der Zeit, sondern nach der Menge des aus der *Mariotte*schen Flasche ausgeflossenen Wassers. Der Sauerstoff in den Absorptionsröhrchen wird hinterher durch einen kalten, kohlensäurefreien und trockenen Luftstrom vermittels einer gesonderten Apparatur, des Aspirators, ausgetrieben. Bei dieser Ausführungsart ist erstens die immer geringe Verunreinigungen enthaltende Luft als Fehlerquelle ausgeschaltet, zweitens ist selbst bei sehr schwer verbrennbaren Substanzen eine vollständige Verbrennung gewährleistet und drittens gibt das „Wassermaß" einen besseren Anhaltspunkt für die Beurteilung des Analysenendes als das „Zeitenmaß". Es ist bekannt, daß man für die Verbrennung einer Substanz kein absolut starres Schema angeben kann. Letzten Endes bedarf jede Substanz einer individuellen Verbrennungsausführung und viele Verbindungen beanspruchen eine ganz besondere Sorgfalt während der Analyse. Eine Substanz verbraucht je nach der Größe ihres Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffgehaltes und auch je nach der Menge der Einwaage ein verschieden großes Quantum Sauerstoff. Diese jeweilige Sauerstoffmenge kann aber in ihrer Volumseinheit nur durch die aus der *Mariotte*schen Flasche ausgeflossene Wassermenge exakt gemessen werden, nicht aber durch die Zeit. Der Unterschied zwischen dem „Wassermaß" und dem „Zeitenmaß" ist häufig nur gering, aber er ist vorhanden.

Die zweite einschneidende Veränderung in der Ausführung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ist die Verwendung von Askarit (Natronasbest) und Anhydrone als Füllmaterial für die Absorptionsröhrchen, das U-Rohr und das Abschlußrohr. Heutzutage mutet die frühere ausschließliche Verwendung von Natronkalk geradezu vorsintflutlich an. Bedenke man doch, wie wichtig für die Erlangung einwandfreier Kohlenstoffwerte das richtige Befeuchten des Natronkalkes ist. Beachte man doch weiters, daß es nicht immer einfach ist (besonders für den Anfänger), diesen richtigen Feuchtigkeitsgrad zu erzielen, daß man ferner die neugefüllten Absorptionsröhren mittels Durchleiten eines Kohlensäure- bzw. Luftstromes für die Analyse präparieren muß. Alle diese Manipulationen

[3] Es muß an dieser Stelle jedoch erwähnt werden, daß die *Pregl*schen Grundprinzipien der organischen Mikroanalyse im großen und ganzen bis zum heutigen Tage beibehalten worden sind. Die Methoden haben sich bewährt, die vielen kleinen Abänderungen und Verbesserungen berühren nicht das Prinzip dieser Methoden und die Mikroelementaranalyse braucht nicht immer wieder von neuem erfunden werden.

fallen bei Verwendung des Askarits (Natronasbestes) fort. Außer diesen Vorzügen besitzt der Askarit (Natronasbest) noch die Eigenschaft, durch eine Verfärbung den jeweiligen Erschöpfungsgrad anzuzeigen und, was besonders von Vorteil ist, eine weitaus größere Lebensdauer in bezug auf seine Absorptionsmenge aufzuweisen. Der häufig angeführte sogenannte Nachteil, daß seine Entfernung aus den Absorptionsröhrchen nach Erschöpfung nur sehr schwierig vonstatten geht, fällt gegenüber diesen gewaltigen Vorteilen überhaupt nicht ins Gewicht. Im übrigen gelingt die Entfernung mit heißem Wasser bei einiger Geduld und etwas Geschick ohne weiteres. Auch der weitere Umstand, daß der Askarit (Natronasbest) im Gegensatz zum Natronkalk eine außerordentlich geringe Wasserdampfspannung besitzt und man infolgedessen gezwungen ist, das Chlorcalcium durch einen immerhin umständlichen Prozeß scharf zu entwässern, ist nicht länger mehr der Beachtung erforderlich, nachdem man im Anhydrone einen glänzenden Ersatz für das Chlorcalcium gefunden hat. Das Anhydrone (Magnesiumperchlorat) ist von der Vorratsflasche aus ohne jegliche Vorbehandlung verwendungsbereit. Meines Erachtens bedeutet die Verwendung des Askarits (Natronasbestes) in Verbindung mit dem Anhydrone den überhaupt größten Fortschritt, den die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung seit *Pregl* gemacht hat. Und es wäre wirklich nur zu wünschen, daß für das Bleisuperoxyd, als dem nunmehr einzigen wunden Punkt in der gesamten Verbrennungsapparatur, ein ebenso leistungsfähiger Ersatz gefunden würde. Es ist nicht ganz verständlich, daß *H. Roth* in seiner Bearbeitung des *Preglschen* Buches den Askarit (Natronasbest) bzw. das Anhydrone nur sehr beiläufig erwähnt. Allen Mikrochemikern sei hiermit die Kombination Askarit (Natronasbest)—Anhydrone bestens empfohlen.[4]

An der Original *Pregl-Dumas*-Methode zur Bestimmung von Stickstoff sind wenig Änderungen vorgenommen worden. Die Methode arbeitet ja auch im allgemeinen zur vollsten Zufriedenheit. Zu erwähnen wären lediglich die verschiedenen Verfahren zur Herstellung absolut luftfreier Kohlensäure, so das Zwei-Kipp-Verfahren, dann die Verwendung flüssiger Kohlensäure direkt aus dem *Dewar*-Gefäß und ferner die Anwendung eines „Zwischengasometers" zur Messung des Kohlensäurevolumens. Was die Halogen- bzw. Schwefelbestimmung anbetrifft, so wird hier in USA. außer nach der *Preglschen* Spiralrohrmethode und der *Carius*-Methode häufig mit sehr gutem Erfolge nach der *Parr*-Bombenmethode gearbeitet, einer Methode, die von *A. Elek* ausgearbeitet worden ist und zu Unrecht nicht die Verbreitung gefunden hat, die sie tatsächlich verdiente. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß die organische Substanz mit

[4] Außer dem Anhydrone ist für den gleichen Zweck auch noch das sogenannte Drierite in Verwendung. Dieses Absorptionsmaterial zeigt ebenso wie der Askarit (Natronasbest) den jeweiligen Erschöpfungsgrad durch eine Verfärbung an.

einer Mischung von Kaliumnitrat, Natriumperoxyd und Rohrzucker in einer Mikro-Metallbombe von besonderer Konstruktion zum Zwecke des Aufschlusses bei erhöhter Temperatur geschmolzen wird. Das sich dabei bildende Halogenion wird, wie üblich, mit Silbernitrat gefällt und als Silberhalogenid zur Wägung gebracht. In der entsprechenden Weise geht der Übergang von organisch gebundenem Schwefel in das Sulfation vonstatten. Im allgemeinen dürfte jedoch, was die Schwefelbestimmung anbelangt, der Spiralrohrmethode bzw. der *Carius*-Methode der Vorzug zu geben sein. Dagegen sprechen die bisher gemachten Erfahrungen dafür, daß die *Parr-Elek*-Bombenmethode, für die Bestimmung von organisch gebundenem Jod angewandt, befriedigende Resultate liefert.

Außer diesen an den wichtigsten Methoden der organischen Mikroelementaranalyse angebrachten Verbesserungen sind auch noch verschiedene andere Gebiete der Mikrochemie zum Gegenstand intensiver Forschungsarbeit durch amerikanische Autoren gemacht worden.[5] Ich erwähne hier nur die erfolgreichen Versuche zur Ausgestaltung der quantitativen Mikro-Elektrolyse, die Ausarbeitung einer brauchbaren Acetylbestimmungsmethode ferner die erfolgreiche Anwendung des *Parr*-Bombenprinzips auf die Bestimmung von Phosphor und schließlich eine Methode zur Ermittlung des Molekulargewichtes mit Hilfe des Dampfdruckes. Wenn ich dann noch die gerade in den Vereinigten Staaten ganz besonders intensiv betriebene Forschungsarbeit auf dem Gebiete der anorganischen Mikroanalyse, sowohl qualitativer als auch quantitativer Art, anführe, dann dürfte zur Genüge demonstriert sein, daß mikrochemischer Forschung in den USA. nicht nur ganz besondere Aufmerksamkeit zugewandt wird, sondern daß sie auch einen hohen Standard erreicht hat.

Diese rege Tätigkeit hat auch zum Teil dazu beigetragen, daß die biochemische Forschung, besonders diejenige auf dem Gebiete der Vitamine und Hormone, eine solch gewaltige Entwicklung in den letzten zwanzig Jahren durchgemacht hat. Biochemie und Mikrochemie schlechthin sind untrennbar miteinander verbunden. Während die allgemeine organisch-chemische Forschung zum größten Teil auf Mikromethoden verzichten kann, bzw. diese in den meisten Fällen nur aus Gründen der Zeitersparnis anwendet, ist die biochemische Forschung fast ausschließlich auf Mikromethoden angewiesen. Und wenn *G. Goldschmidt* und *E. Späth* die bahnbrechenden Arbeiten von *Pregl* als den größten Fortschritt auf dem Gebiete der organischen Elementaranalyse seit *J. v. Liebigs* Zeiten bezeichnet haben, dann zeigt sich die Bedeutung und Richtigkeit dieser These in ganz besonderem Maße in den Vereinigten Staaten von Amerika.

[5] Um eingehende Literaturangaben zu vermeiden, sei in allem auf das Buch von *J. B. Niederl* und *V. Niederl* verwiesen: Micromethods of Quantitative Organic Elementary Analysis. John Wiley & Sons, Inc. New York und London 1938.

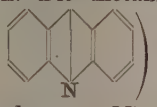
Acridinkomplexe in der Mikroanalyse.

Von

A. Langer.

Institut für analytische Chemie der Masaryk-Universität Brno (Brünn).
Vorstand: Prof. Dr. *J. V. Dubský.*

(Eingelangt am 2. Juni 1938.)

Eine Reihe organischer Stickstoffbasen geben mit einer beschränkten Zahl von Metallionen Einlagerungsverbindungen. Die metallhalogenwasserstoffsauren Salze des Acridins ($C_{13}H_9N$, ) sind zu jenen Niederschlägen zu rechnen, die in verdünnter Mineralsäure schwer löslich sind.

Acridinkomplexe sind schon in der qualitativen Analyse von *A. Martini*[1] verwendet worden, der sie zum mikroskopischen Nachweis einiger Kationen heranzog. Seine Angaben, die sich neben dem kristallographischen Charakter und optischen Verhalten auch auf die Zusammensetzung beziehen, sind nun einer Überprüfung unterworfen worden, obzwar diesmal die Formeln nicht Zweifel erregten.[2] Es wurde jedoch versucht, die entstehenden Verbindungen im reinen Zustand zu isolieren und deren Konstitution festzustellen, da aus den Angaben nicht entnommen werden konnte, ob die Präparate hergestellt wurden und die Formeln sich von Analysen ableiten. Weiters wurde auch versucht, die Empfindlichkeit der einzelnen Reaktionen zu erfassen und ihre Eignung zur Analyse in Tüpfelausführung zu erproben.

Bald konnte ich mich aber überzeugen, daß außer den angegebenen noch eine Anzahl anderer Metalle unter denselben Bedingungen kristalline Niederschläge bilden. Es ergab sich, daß von den Metallen, die in dem gebräuchlichen Analysengang vorkommen, außer Kupfer, Eisen, Kobalt und Zink noch die Mercuriionen, Cadmium, Wismut und Uranylsalze schwerlösliche Acridinrhodanide bilden. Auch diese wurden in die weitere Untersuchung einbezogen.

---

[1] *A. Martini*, Mikrochemie 8, 144 (1930).

[2] *J. V. Dubský* und *A. Langer*, Mikrochemie, *Molisch*-Festschrift, 59 (1936).

Bei der makropräparativen Herstellung der Verbindungen wurden zwar nicht ganz exakt die Konzentrationsbedingungen der Tropfenreaktionen eingehalten. Es wurde aber der Versuch gemacht, unter solchen Bedingungen zu arbeiten, wie sie *Martinis* Formeln entsprechen, in der Annahme, daß die angegebenen Verbindungen derart am ehesten zustande kommen. Die einzelnen Darstellungen sind aus dem Versuchsteil zu entnehmen.

Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich sehr einfach. Man bringt je einen Tropfen der Versuchslösung mit einem 1%igen Tropfen von Ammoniumrhodanid und Acridinchlorhydratlösung auf den Objektträger, um nach Durchrühren unter dem Mikroskop zu beobachten. Ich konnte mich aber von der bekannten Tatsache überzeugen, daß die Kristalle besser ausgebildet und charakteristischer gruppiert sind, wenn man die Tropfen, ohne zu rühren, der Kristallisation überläßt. Aus einigen später angeführten Gründen wurde an Stelle des Acridinchlorhydrats eine 0,5%ige Lösung von Acridin in $^1/_2$ n-Schwefelsäure verwendet. Zur Prüfung der Kristallfällungen dienten ausschließlich salpetersaure Salze der Kationen, von denen folgende beobachtet wurden:

Quecksilber gibt einen grießigen, gelben Niederschlag, der an den Rändern aus unregelmäßig liegenden Nadeln besteht, die sich später mit kleinen Kügelchen umgeben, wie Abb. 1 zeigt.

Die Zusammensetzung der isolierten Verbindung ist folgende:

$$[Hg(SCN)_4]H_2(C_{13}H_9N)_2.$$

Erfassungsgrenze: 0,5 γ Hg; Grenzkonzentration: 1 : 20000.

Wismut scheidet orangegelbe, plättchenförmige Kriställchen ab, die ein rhombisches, mehr oder weniger nach der Länge gestrecktes Aussehen haben. Das Auslöschen im polarisierten Lichte ist parallel oder unter einem kleinen Winkel (Abb. 2).

Die Verbindung wurde als Tri-acridin-hexa-rhodanatowismutiat ermittelt:

$$[Bi(SCN)_6]H_3(C_{13}H_9N)_3 \cdot 6\,H_2O.$$

Erfassungsgrenze: 2 γ Bi; Grenzkonzentration: 1 : 1000.

Cadmium bildet in einem kurzen Zeitraum lange, haarfeine, gelbe Nädelchen, die fächerförmig zusammengereiht sind. Die Auslöschung ist parallel (Abb. 5).

Als Zusammensetzung wurde ermittelt:

$$[Cd(SCN)_4]H_2(C_{13}H_9N)_2.$$

Erfassungsgrenze: etwa 10 γ Cd; Grenzkonzentration 1 : 200.

Kupfer ergibt zuerst einen lichtbraunen, staubförmigen Niederschlag, in dem sich bald dünne, dunkle Nädelchen ausscheiden, die ähnlich wie die Stacheln eines Igels angeordnet sind. Manche sind oft am Rande ästig verzweigt (Abb. 3, 4).

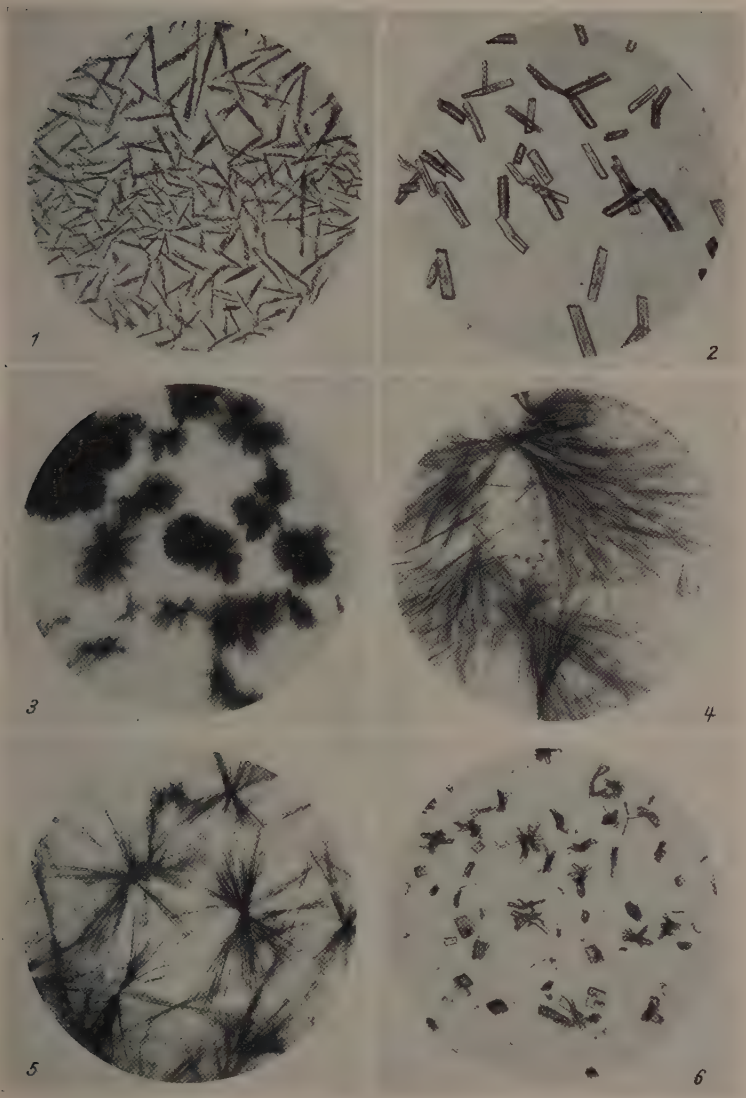


Abb. 1 bis 6. Vergr.: 150fach. Originale wurden auf 19/20 verkleinert.
Abb. 1. Hg$^{\cdot\cdot}$-nitrat + Ammonium-rhodanid + Acridin-sulfat. Abb. 2. Bi$^{\cdot\cdot\cdot}$-nitrat + Ammonium-rhodanid + Acridin-sulfat. Abb. 3. Cu$^{\cdot\cdot}$-nitrat + Ammonium-rhodanid + Acridin-sulfat. Abb. 4. Cu$^{\cdot\cdot}$-chlorid + Ammonium-rhodanid + Acridin-chlorid. Abb. 5. Cd$^{\cdot\cdot}$-nitrat + Ammonium-rhodanid + + Acridin-sulfat. Abb. 6. Co$^{\cdot\cdot}$-chlorid + Ammonium-rhodanid + Acridin-chlorid.

Die isolierte Verbindung von dunkelbrauner Farbe ist ein Di-rhodanato-acridin-Salz. Einige Versuche[1] machen es wahrscheinlich, daß hier ein Cuprokomplex vorliegt.

$$[Cu(SCN)_2]H(C_{13}H_9N).$$

Erfassungsgrenze: 5 γ Cu; Grenzkonzentration: 1 : 400.

Kobalt. Die Verbindung kristallisiert in grünblauen Nadeln, die sternartig zusammengefügt sind (Abb. 7). Wurden aber Acridinchlorhydrat und Kobaltchlorid zur Darstellung verwendet, so konnten längliche, prismatische Kristalle beobachtet werden, die ein schiefes Auslöschen zeigen, das auf eine niedrige kristallographische Gruppe hinweist (Abb. 6).

In größerer Menge bereitet, ist die Verbindung grün und hat die hier angegebene Zusammensetzung:

$$[Co(SCN)_4]H_2(C_{13}H_9N)_2.$$

Erfassungsgrenze: 5 γ Co.

Aus *Ferrilösungen* bilden sich in der rotgefärbten Flüssigkeit nach einiger Zeit gut geformte dunkelrote, prismatische Kristalle. Manche haben eine schräge Auslöschung, woraus zu schließen ist, daß sie monoklin oder triklin kristallisieren (Abb. 8, 9).

Die isolierte Verbindung ist fast schwarz. Aus den Analysen geht hervor, daß sie ein Hexa-rhodanato-Salz ist:

$$[Fe(SCN)_6]H_3(C_{13}H_9N)_3.$$

Die Empfindlichkeit auf Kristallfällung ist viel geringer als auf Färbung.

Mit *Uranylsalzen* entstehen sehr, sehr kleine hellgelbe Kügelchen, die später an den Rändern des Tropfens zu Kriställchen ausgebildet sind, wie die Abb. 10 zeigt.

Es ist zu schließen, daß der Fällung folgende Zusammensetzung zukommt:

$$[UO_2(SCN)_4]H_2(C_{13}H_9N)_3 \cdot 4\,H_2O.$$

Erfassungsgrenze: 2 γ UO_2; Grenzkonzentration: 1 : 1000.

Zinksalze verursachen zuerst einen nicht ausgeprägt kristallisierenden, fein verteilten, gelben Niederschlag, manchmal aber auch kleine Nädelchen. Beides verwandelt sich jedoch oft in spitze, bipyramidale Formen, wie aus Abb. 11 zu ersehen ist. Mit Acridinchlorid ergeben sich Kristalle wie in Abb. 12.

Die Zusammensetzung ist gleich der von *A. Martini* angegebenen. Der Niederschlag ist kanariengelb.

$$[Zn(SCN)_4]H_2(C_{13}H_9N)_2.$$

Erfassungsgrenze: 0,01 γ Zn; Grenzkonzentration: 1 : 100000.

[1] *A. Langer*, Chemické Listy **32**, 66 (1938).

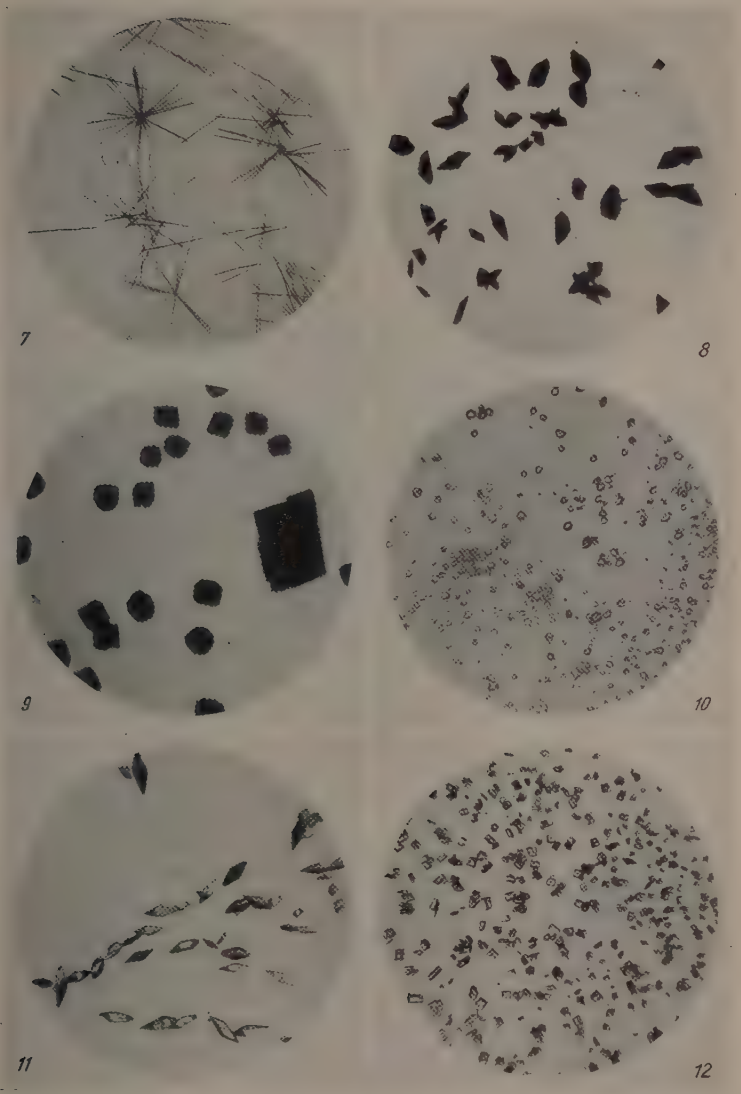


Abb. 7 bis 12. Vergr.: 150fach. Originale wurden auf 19/20 verkleinert.
Abb. 7. $Co^{\cdot\cdot}$-nitrat + Ammonium-rhodanid + Acridin-sulfat. Abb. 8. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-chlorid + Ammonium-rhodanid + Acridin-chlorid. Abb. 9. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-nitrat + Ammonium-rhodanid + Acridin-sulfat. Abb. 10. $UO_2^{\cdot\cdot}$-nitrat + Ammonium-rhodanid + Acridin-sulfat. Abb. 11. $Zn^{\cdot\cdot}$-nitrat + Ammonium-rhodanid + + Acridin-sulfat. Abb. 12. $Zn^{\cdot\cdot}$-sulfat + Ammonium-rhodanid + Acridin-chlorid.

Die angegebenen Empfindlichkeiten sind derart, daß man die Fällungen noch gut mit freiem Auge wahrnehmen kann, so daß sie auch für die Tüpfelplatte gelten. Winzige Flüssigkeitsmengen sind geeichten Ösen entnommen worden. Eine Steigerung der Erfassungsgrenze ließ sich zwar durch Anwendung konzentrierter Ammoniumrhodanidlösung erreichen, doch scheidet sich dann schon wieder immer auch Acridinrhodanid $C_{13}H_9N \cdot HSCN$ in doppeltschwalbenschwanzförmigen, gelben Kristallen aus, wie aus der Abb. 13 zu erkennen ist. Durch ihre Form lassen sich diese Kristalle leicht unterscheiden, wirken aber doch störend, denn aus Ammoniumrhodanid und Acridinchlorhydrat sind sie wie in Abb. 14 geformt.

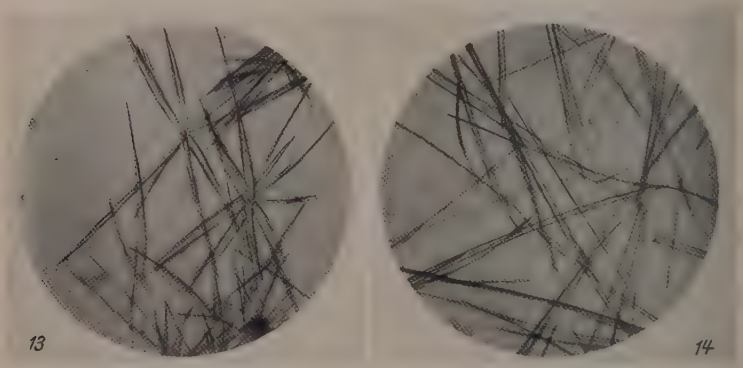


Abb. 13 und 14. Vergr.: 150fach. Originale wurden auf 19/20 verkleinert.
Abb. 13. Ammonium-rhodanid + Acridin-sulfat. Abb. 14. Ammonium-rhodanid + Acridin-chlorid.

Auch wurde versucht, die Reaktionen, wo farbige Niederschläge entstehen, zum Tüpfelnachweis auf Filtrierpapier zu verwenden. Es wurde wie zuvor die gleiche Acridinsulfatlösung, aber normales Ammoniumrhodanid genommen, die Tropfen der Reihe nach zugegeben. Die grüne Farbe beim Kobalt und die braune beim Kupfer konnte noch festgestellt werden, wenn sich die Konzentration der Ionen um den Wert von einigen γ im Tropfen bewegte. Bei noch größerer Verdünnung beginnt schon eine gewisse Unsicherheit, da sich die Färbungen im gelben Grundton des entstandenen Acridinrhodanids verlieren. Beim Eisen tritt nach Zugabe von Acridin eine Vertiefung der Färbung ein, so daß ein Fleck entsteht, der mit Eisen und Rhodanid allein nicht mehr wahrzunehmen ist. Da die anderen Metalle nur gelbe Niederschläge liefern, können sie nicht auf dem Filtrierpapier erkennbar werden.

Es wurde aber auch festgestellt, daß nicht nur Rhodanide, sondern auch Jodide, Bromide und Chloride fähig sind, halogenwasserstoffsaure Acridinverbindungen zu bilden. Die schwerlöslichen Niederschläge be-

schränken sich auf einige Metalle der „Kupferuntergruppe" der mit Schwefelwasserstoff fällbaren Ionen. Von einigen wurde nach Isolierung die Zusammensetzung ermittelt. Da die erwähnten Verbindungen entstehen, wurden Acridinsulfat und Metallnitrate bei der mikroskopischen Untersuchung der Niederschläge verwendet, um Irrtümer auszuschließen.

So konnte von den Jodderivaten mit Wismut eine ziegelrote Verbindung $[BiJ_4]H(C_{13}H_9N)\cdot H_2O$ dargestellt werden. Cadmium gab einen schwerlöslichen gelben Niederschlag: $[CdJ_4]H_2(C_{13}H_9N)_2\cdot 3\,H_2O$. Eigentümlicherweise stimmen beim Quecksilber die Analysen für die Formel: $HgJ_2\cdot HJ\cdot C_{13}H_9N$.

Auch bei den Bromkomplexen sind die Verbindungen nicht so einheitlich. Es seien nur angeführt: $CdBr_2\cdot HBr\cdot C_{13}H_9N$ (ein gelber Niederschlag) und $BiBr(OH)_2\cdot C_{13}H_9N$.

Von den Chlorverbindungen sind hergestellt worden: $HgCl_2\cdot HCl\cdot C_{13}H_9N$ und $[BiCl_4]H(C_{13}H_9N)$, beide von gelber Farbe.

Aber nicht nur Kationen, sondern auch einige Anionen geben mit einer Acridinsulfatlösung schwerlösliche Niederschläge.[1] Die des Chromats und Dichromats sind gelb, von Ferrocyanid grau und Ferricyanid wieder gelb. Auch SO_3" scheidet sich nach einiger Zeit in orangegelben Kristallen aus.

Aus all dem ist ersichtlich, daß die Identifikation der gelben Verbindungen sehr erschwert ist, obgleich die Fällungen mit den einzelnen Ionen ziemlich charakteristisch sind. Dies gilt um so mehr bei Gemischen. Denn die Alkalität, aber hauptsächlich die Acidität und die anwesenden Salze haben nicht nur einen Einfluß auf die Empfindlichkeit, sondern verwischen auch die prägnante Form der Kristallfällungen. Deshalb kann eine Bestimmung nur unter gewissen Vorbedingungen ausgeführt werden, was die allgemeine Verwendung sehr beschränkt.

Experimenteller Teil.

Zu 0,01 Mol Merkurinitrat und 0,04 Mol Ammoniumrhodanid in wäßriger Lösung wurden 0,02 Mol in n-Schwefelsäure gelösten Acridins gegeben. Die ausgeschiedene zitronengelbe Verbindung wurde abgesaugt, gewaschen und frei getrocknet.

$[Hg(SCN)_4]H_2(C_{13}H_9N)_2$.

Einwaage	Bestimmungsform	Gefunden %	Berechnet %
9,59 mg	2,825 mg HgS	25,40 Hg	25,30 Hg
17,46 „	14,79 „ AgSCN	29,64 SCN	29,29 SCN
11,61 „ ... (16°; 738 mm)	1,170 ccm N	11,56 N	10,60 N

[1] *C. Graebe* und *H. Caro*, Liebigs Ann. **158**, 265 (1871).

Zu einer Lösung von Wismutnitrat (0,01 Mol) und Ammoniumrhodanid (0,06 Mol) in Wasser wurde Acridin (0,03 Mol), in n-Schwefelsäure gelöst (0,06 Mol), zugefügt. Es entstand ein gelber Niederschlag, der nach einigen Stunden Stehens von der Mutterlauge abgesaugt, gewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

$[Bi(SCN)_6]H_3(C_{13}H_9N)_3 \cdot 6\,H_2O$.

Einwaage	Bestimmungsform	Gefunden %	Berechnet %
29,25 mg	6,40 mg Bi_2S_3	17,79 Bi	17,33 Bi
20,02 „	16,34 „ AgSCN	28,56 SCN	28,89 SCN
2,70 „ ... (17°; 742 mm)	0,245 ccm N	10,43 N	10,45 N
39,10 „ ..... (120° getr.)	3,11 mg H_2O	7,95 H_2O	8,96 H_2O

Lösungen von Cadmiumsulfat (0,01 Mol) und Ammoniumrhodanid in Wasser und von Acridin (0,02 Mol) in verdünnter Schwefelsäure wurden gemischt und der gebildete Niederschlag nach einigem Stehen isoliert.

$[Cd(SCN)_4]H_2(C_{13}H_9N)_2$.

Einwaage	Bestimmungsform	Gefunden %	Berechnet %
28,46 mg	8,512 mg $CdSO_4$	16,13 Cd	15,95 Cd
21,95 „	21,05 „ AgSCN	33,56 SCN	32,96 SCN
9,484 mg .. (17°; 752 mm)	0,951 ccm N	11,68 N	11,92 N

Lösungen von Kupferchlorid, Ammoniumrhodanid und Acridinchlorhydrat in Wasser wurden in 0,01 molaren Verhältnissen wie 1 : 4 : 2 gemischt. Der dunkelbraune Niederschlag wurde nach einiger Zeit abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und an der Luft trocknen gelassen.

$CuSCN \cdot HSCN \cdot C_{13}H_9N$.

Einwaage	Bestimmungsform	Gefunden %	Berechnet %
15,89 mg	3,47 mg CuO	17,45 Cu	17,67 Cu
12,40 „	16,37 „ $BaSO_4$	32,84 SCN	32,26 SCN
7,61 „ ... (20°; 726 mm)	0,794 ccm N	11,61 N	11,68 N

Unter den ganz gleichen Bedingungen wie beim Kupfer entstand mit Kobaltchlorid ein grasgrüner Niederschlag. Seine Analyse spricht für folgende Formel:

$[Co(SCN)_4]H_2(C_{13}H_9N)_2 \cdot 3\,H_2O$.

Einwaage	Bestimmungsform	Gefunden %	Berechnet %
21,51 mg	4,71 mg $CoSO_4$	8,33 Co	8,36 Co
26,35 „	34,77 „ $BaSO_4$	32,83 SCN	32,93 SCN
8,70 „ ... (21°; 742 mm)	0,990 ccm N	12,90 N	11,92 N
44,80 „ ..... (110° getr.)	1,38 mg H_2O	3,08 H_2O	7,66 H_2O

Eisenchlorid (0,01 Mol), Ammoniumrhodanid (0,05 Mol) und Acridinchlorhydrat (0,02 Mol), in Wasser gelöst, wurden nacheinander gemischt.

Die entstandenen dunkelroten Kriställchen wurden abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen an der Luft analysiert.

$[Fe(SCN)_6]H_3(C_{13}H_9N)_3$.

Einwaage	Bestimmungsform	Gefunden %	Berechnet %
28,40 mg	2,43 mg Fe_2O_3	5,98 Fe	5,91 Fe
16,83 „	25,25 „ $BaSO_4$	37,32 SCN	36,90 SCN
5,59 „ ... (17°; 736 mm)	0,667 ccm N	13,60 N	13,35 N

Zu 0,01 Mol Uranylacetat, in Wasser gelöst, wurden Lösungen von 0,06 Mol Ammoniumrhodanid und 0,03 Mol Acridinsulfat zugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde filtriert, gewaschen und frei getrocknet.

$[UO_2(SCN)_4]H_2(C_{13}H_9N)_3 \cdot 4\,H_2O$.

Einwaage:	Bestimmungsform:	Gefunden %	Berechnet %
30,44 mg	7,812 mg U_3O_8	21,77 U	21,37 U
34,11 „	19,42 „ AgSCN	19,92 SCN	20,87 SCN
11,40 „ ... (15°; 751 mm)	0,976 ccm N	10,03 N	8,80 N
37,90 „ ..... (110° getr.)	1,95 mg H_2O	5,15 H_2O	6,47 H_2O

Zinksulfat, Ammoniumrhodanid und Acridinchlorhydrat in wäßriger Lösung wurden in 0,01 molaren Verhältnissen wie 1 : 4 : 2 gemischt. Der Niederschlag wurde nach dem Stehen in der Mutterlauge abgesaugt, mit Wasser gewaschen und die lufttrockene Subtanz analysiert.

$[Zn(SCN)_4]H_2(C_{13}H_9N)_2$.

Einwaage:	Bestimmungsform:	Gefunden %	Berechnet %
18,00 mg	2,19 mg ZnO	9,77 Zn	9,93 Zn
26,50 „	37,47 „ $BaSO_4$	35,17 SCN	35,32 SCN
5,85 „ ... (20°; 734 mm)	0,666 ccm N	12,81 N	12,77 N

Zu gelöstem Quecksilbernitrat (0,01 Mol) wurde so viel Kaliumjodid zugegeben, bis der zu Beginn entstandene Niederschlag in Lösung ging, dann eine Lösung von Acridinsulfat (0,02 Mol) zugegossen und der entstandene zitronengelbe Niederschlag nach dem Absaugen auf Ton getrocknet.

$HgJ_2 \cdot HJ \cdot C_{13}H_9N$.

Einwaage:	Bestimmungsform:	Gefunden %	Berechnet %
19,59 mg	6,20 mg HgS	27,29 Hg	26,34 Hg
23,94 „	21,40 „ AgJ	48,31 J	50,00 J
28,89 „ .. (16,5°; 739 mm)	0,471 ccm N	1,87 N	1,84 N

Zur orangegelben Lösung von Wismutnitrat (0,01 Mol) und Jodkalium (0,06 Mol), wurden 0,03 Mol Acridinsulfat zugefügt. Der ziegelrote Niederschlag hat folgende Zusammensetzung:

$[BiJ_4]H(C_{13}H_9N)\cdot H_2O$.

Einwaage:	Bestimmungsform:	Gefunden %	Berechnet %
31,94 mg	9,08 mg Bi_2S_3	23,11 Bi	22,85 Bi
40,62 „	40,97 „ AgJ	54,52 J	55,50 J
18,90 „ ... (17°; 748 mm)	0,245 ccm N	1,50 N	1,53 N
53,60 „ ..... (110° getr.)	0,85 mg H_2O	1,59 H_2O	1,97 H_2O

Cadmiumsulfat und Kaliumjodid gaben mit Acridinsulfat unter den gleichen Bedingungen wie beim Quecksilber einen gelben Niederschlag.

$[CdJ_4]H_2(C_{13}H_9N)_2\cdot 3\,H_2O$.

Einwaage:	Bestimmungsform:	Gefunden %	Berechnet %
41,01 mg	6,624 mg $CdSO_4$	8,71 Cd	10,87 Cd
21,64 „	20,18 „ AgJ	50,41 J	49,10 J
4,312 mg .. (17°; 752 mm)	0,120 ccm N	3,24 N	2,71 N
36,30 mg ..... (115° getr.)	2,10 mg H_2O	5,78 H_2O	5,23 H_2O

Ähnlich wie mit Kaliumjodid wurden auch mit Bromkalium Verbindungen dargestellt. Mit Wismutnitrat entstand ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung:

$BiBr(OH)_2\cdot C_{13}H_9N$.

Die Verbindung ist aber nicht ganz rein.

Einwaage:	Bestimmungsform:	Gefunden %	Berechnet %
19,37 mg	9,06 mg Bi_2S_3	38,02 Bi	41,63 Bi
17,30 „	6,80 „ AgBr	16,73 Br	15,92 Br
23,35 „ ... (17°; 743 mm)	0,410 ccm N	2,02 N	2,79 N

Eine gelbe Farbe hat auch der Niederschlag, der mit Cadmium entstanden ist.

$CdBr_2\cdot HBr\cdot C_{13}H_9N$.

Einwaage:	Bestimmungsform:	Gefunden %	Berechnet %
13,02 mg	3,47 mg CdS	20,75 Cd	21,12 Cd
15,56 „	16,21 „ AgBr	44,33 Br	45,05 Br
16,35 „ ... (18°; 739 mm)	0,417 ccm N	2,92 N	2,64 N

Bei Isolation der Chloridkomplexe wurden auf 1 Metallatom 4 Moleküle Salzsäure und dann 2 Moleküle Acridinchlorhydrat in Reaktion gebracht.

Beim Quecksilber wurde eine gelbe Verbindung erhalten.

$HgCl_2\cdot HCl\cdot C_{13}H_9N$.

Einwaage	Bestimmungsform	Gefunden %	Berechnet %
34,65 mg	17,24 mg HgS	42,90 Hg	41,20 Hg
33,67 „	28,02 „ AgCl	20,58 Cl	21,84 Cl
15,30 „ ... (18°; 745 mm)	0,432 ccm N	3,25 N	2,88 N

Der Niederschlag mit Wismut kristallisiert in gelben Nadeln und hat die Zusammensetzung:

$$[BiCl_4]H(C_{13}H_9N).$$

Einwaage	Bestimmungsform	Gefunden %	Berechnet %
19,72 mg	9,55 mg Bi_2S_3	39,37 Bi	39,37 Bi
22,21 „	23,68 „ AgCl	26,37 Cl	26,71 Cl
7,60 „ ... (18°; 742 mm)	0,200 ccm N	3,01 N	2,64 N

Zusammenfassung.

Es wurden einige metallhalogenwasserstoffsaure Salze des Acridins dargestellt und ihre Zusammensetzung ermittelt. Die von *A. Martini* angegebenen Formeln konnten nicht immer bestätigt werden.

Den Rhodanidkomplexen wurde eine größere Aufmerksamkeit geschenkt, und zwar auch unter dem Gesichtspunkt, ob sich diese Verbindungen zur qualitativen Kristallanalyse eignen.

Bestimmung geringer Sauerstoffmengen in Argon bis 0,002 Volumsprozent.

Von

E. Hoffmann.

Industriegasfabrik Brunn/Enzersdorf bei Wien.

(Eingelangt am 7. Juni 1938.)

Die vorliegende Methode stellt eine Abänderung des von *M. Ungdan* und *J. Sixt*[1] angegebenen Verfahrens dar. Die Modifikation betrifft 1. die Art der Einfüllung der Cuprosalzlösung und 2. die Art der Bestimmung der durch den Sauerstoffgehalt des zu prüfenden Gases hervorgerufenen Färbung.

Prinzip der Bestimmung: Das zu untersuchende Gas wird mit einer farblosen, ammoniakalischen Cuprosalzlösung in Berührung gebracht und die durch das gebildete Cuprisalz hervorgerufene Färbung bestimmt.

Ausführung: In der Flasche A wird eine ammoniakalische Cuprosalzlösung hergestellt, deren Färbung durch Erhitzen in Gegenwart von Kupfer verschwindet. Um eine nachfolgende Oxydation zu verhindern, wird die Lösung mit Paraffinöl überschichtet. A kann mit Hilfe des Schliffes S mit der Kugel B (0,5 l) luftdicht verbunden werden. Die Kugel B steht mit zwei Rohren a und b in Verbindung, die beide mit einem Hahn versehen sind. Durch a kann B evakuiert werden, durch b kann man das zu prüfende Gas einleiten. Am unteren Ende von B ist das Beobachtungsrohr K angesetzt. Es ist rund 16 cm lang und hat einen Durchmesser von etwa 12 mm. Zur Ausführung der Bestimmung wird A mit B verbunden und der Hahn h_1 geöffnet. b wird mit dem Gefäß, welches das zu untersuchende Gas enthält, mittels eines guten Vakuumschlauches verbunden und der Hahn h_3 geöffnet. Schließlich bringt man a mit einer guten Vakuumpumpe in Verbindung und evakuiert das Gefäß B samt allen Zuleitungen auf 0,01 mm Druck. (Hat man nur eine Wasserstrahlpumpe zur Verfügung, so muß man mehrere Male evakuieren und mit dem zu prüfenden Gas durchspülen.) Man öffnet nun h_0 und läßt die Cuprosalzlösung bis zur unterhalb der Kugel B befindlichen Marke „c" einfließen. Dann werden h_0 und h_1 geschlossen, die Gasprobe eingefüllt,

[1] *M. Ungdan* und *J. Sixt*, Angew. Chem. **46**, 90 (1933).

h_3 und h_2 geschlossen, alle Verbindungen gelöst und die Lösung durch Drehen von K nach B gebracht und gut durchgeschüttelt. Nun läßt man die Lösung nach K zurückfließen und bestimmt die entstandene Färbung. Zum Vergleich dient eine Eprouvette K' von gleicher Dimension wie K, die mit einer Lösung von NH_4Cl und NH_3 gefüllt ist. (Die Lösung soll NH_4Cl und NH_3 in den gleichen Konzentrationen enthalten wie die ver-

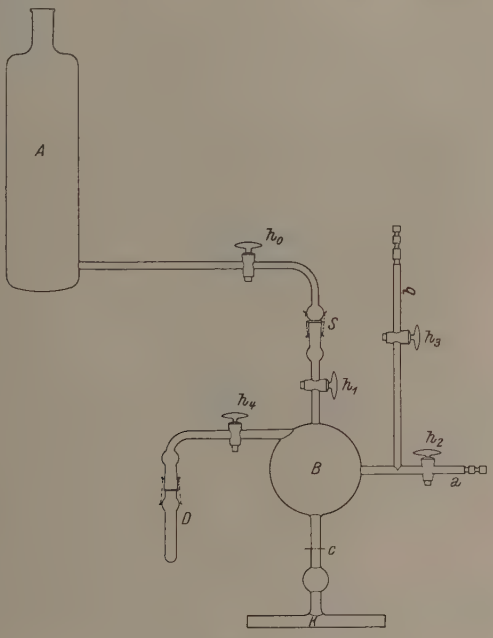


Abb. 1.

wendete Cuprosalzlösung.[2]) Dieser Eprouvette wird so viel einer titrierten $CuSO_4$-Lösung zugesetzt, bis die Färbung in K und K' gleich ist. 1 ccm einer 0,01 n-$CuSO_4$-Lösung entspricht bei Normalverhältnissen 0,056 ccm O_2. Bei sorgfältigem Arbeiten kann man noch 0,01 ccm O_2 mit Sicherheit feststellen, was bei einer Gasprobe von 0,5 l 0,002 Volumsprozenten entspricht. Anstatt der Cuprosalzlösung könnte man zur kolorimetrischen Bestimmung auch Pyrogallollösung verwenden. Die Cuprosalzlösung hat

[2] Es ist wesentlich, in der angegebenen Art vorzugehen und nicht etwa so, daß man die titrierte $CuSO_4$-Lösung mit NH_4Cl und NH_3 versetzt und in K' destilliertes Wasser einfüllt. In diesem Falle erhält man in K' besonders bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen einen anderen Farbton, so daß ein Vergleich von K und K' unmöglich wird.

jedoch den Vorteil, daß man zu ihrer Herstellung kein sauerstofffreies Wasser benötigt. Die in der Zeichnung abgebildete Eprouvette D diente dazu, um die Anordnung zu eichen.

In D wurde Ag_2O eingewogen, B wurde bei offenem Hahn h_4 evakuiert und schließlich das Ag_2O durch Erhitzen zersetzt. 1 mg Ag_2O entspricht 0,86 ccm einer 0,01 n-$CuSO_4$-Lösung. Bei einer Einwaage von 1 und 2 mg Ag_2O wurden 1 bzw. 1,9 ccm $CuSO_4$-Lösung verbraucht. Die Dauer einer Bestimmung beträgt etwa 15 bis 20 Minuten. Da uns die Methode für Serienanalysen nicht rasch genug erscheint, sind wir im Begriffe, eine schnellere Methode auszuarbeiten. Sie beruht auf der Phosphorescenzerscheinung, die Sauerstoff beim Zusammentreffen mit weißem Phosphor gibt. Die zu untersuchende Gasprobe wird so lange verdünnt, bis keine Leuchterscheinung mehr auftritt. Die Methode wird wahrscheinlich für Fälle, in denen es sich bloß darum handelt, eine obere Grenze des Sauerstoffgehaltes festzustellen, besonders geeignet sein.

Neue Methoden zur Durchführung klinischer Intermediär-Stoffwechselstudien

unter besonderer Berücksichtigung einer neuartigen Destillationsapparatur zur quantitativen Erfassung von Aceton, Acetaldehyd, β-Oxybuttersäure, Milchsäure, Gesamt- bzw. Rest-Stickstoff, Harnstoff, Aminosäure-Stickstoff und Ammoniak.

Von

F. Lauersen.

Aus der 1. Medizinischen Universitätsklinik München.
Direktor: Prof. Dr. *W. Stepp.*

(Eingelangt am 8. Juni 1938.)

In der vorliegenden Abhandlung soll es unsere Aufgabe sein, Verfahren zur quantitativen Erfassung einiger für die Betrachtung der Probleme des intermediären Stoffwechsels wichtiger Substanzen anzugeben. Es handelt sich dabei um Bestimmungsmethoden für Aceton, Acetaldehyd, β-Oxybuttersäure, Milchsäure, Rest-N bzw. Gesamt-N, Harnstoff und Aminosäure-N, die in kleinen Mengen Blut und Harn leicht durchführbar sind und dabei zuverlässige Werte liefern.

Die Begründung der von uns getroffenen Auswahl der zu bestimmenden Stoffe ergibt sich aus den im folgenden angeführten Gesichtspunkten.

Die seit langem an der *Stepp*schen Klinik durchgeführten Studien über den intermediären Stoffwechsel, speziell über den der Kohlehydrate und der Fette, haben es mit sich gebracht, eingehende Untersuchungen über die zweckmäßigste methodische Durchführung solcher Arbeiten anzustellen. Bei der Vielfältigkeit der Beziehungen und der engen Verflechtung der einzelnen Stoffwechselgebiete untereinander ergibt sich zwangsläufig die Forderung nach einer Begrenzung des jeweils zu bearbeitenden Problems, da sonst die Möglichkeit einer zu weitgehenden Abweichung von der ursprünglichen Zielsetzung gegeben ist. Eine solche Abgrenzung eines Teilabschnittes aus dem zu bearbeitenden Forschungsgebiet zum Zwecke besserer Übersichtlichkeit darf aber keineswegs willkürlich sein, sondern muß vielmehr als logische Folge der physiologischen Zusammenhänge durchgeführt werden.

Aus diesem Grunde haben wir an unserer Klinik der Erforschung des Rest-C und des C:N-Quotienten besondere Beachtung geschenkt. Beide

erscheinen uns sehr geeignet, die physiologischen Zusammenhänge und die pathologischen Verschiebungen des intermediären Stoffwechsels zum Ausdruck zu bringen.

Sowohl der Rest-C als auch der C:N-Quotient sind Komplexbegriffe. Ihre Komponenten sind die Stoffe des aufsteigenden und absteigenden Stoffwechsels. Unter Rest-C versteht man, in Analogie zum Rest-N, den Kohlenstoff der nichtkolloiden, in echter Lösung befindlichen Bestandteile des Blutes, die nach erfolgter Enteiweißung im Blutfiltrat verbleiben. Im wesentlichen setzt er sich zusammen aus dem Kohlenstoff der Glucose, der Milchsäure, der Acetonkörper und der verschiedenen niedermolekularen stickstoffhaltigen Blutbestandteile, vor allem Harnstoff, Aminosäure, Harnsäure, Kreatin, Kreatinin usw.

Der C:N-Quotient gibt das Verhältnis zwischen dem im Harn ausgeschiedenen Kohlenstoff und Stickstoff wieder. An seinem Zustandekommen sind besonders die Stoffwechselschlacken des Fett-, Kohlehydrat- und Eiweißabbaues im Organismus beteiligt, vor allem Harnstoff, Aminosäuren, Kreatinin, Harnsäure, bei pathologischen Zuständen Glucose, Acetonkörper, Milchsäure und viele andere. In ihm sieht man den Ausdruck der im Organismus bei Ablauf der Stoffwechselvorgänge stattgehabten Verbrennungsprozesse, seiner Oxydationslage.

Ebenso wie der Rest-N wohl ein gewisses Urteil über den normalen oder pathologischen Ablauf bestimmter Stoffwechselvorgänge erlaubt, aber gerade bei normalen und nur schwach erhöhten Werten geringe diagnostische Bedeutung hat, ist auch die Beobachtung des Rest-C und des C:N-Quotienten als solche nur von geringem Wert. Nach Ansicht *Stepps* kann die Ermittlung des Rest-Kohlenstoffes nie Selbstzweck sein. Erst die Fraktionierung des Gesamtkomplexes erlaubt weitgehende Schlüsse hinsichtlich der Lokalisierung einer Abwandlung vom normalen Stoffwechselgeschehen. Durch die Feststellung von Verschiebungen des jeweiligen Rest-C- bzw. C:N-Wertes und der diese Verschiebungen hervorrufenden Konzentrationsänderungen der Einzelkomponenten läßt sich ein Bild von der Struktur des intermediären Stoffwechselgeschehens gewinnen. Es ist zwar durchaus denkbar, daß auch innerhalb eines nicht über die Norm erhöhten Rest-C-Wertes Verschiebungen der Einzelkomponenten vorhanden sind.

Uns interessiert vor allem ein bestimmter Fragenkomplex, der sich durch die Abgrenzung eines sogenannten ungedeckten Anteiles ergibt.

Bei der Errechnung des C-Wertes auf Grund der gefundenen Analysendaten der eben angeführten Einzelbestandteile findet man Zahlen, die im allgemeinen nicht ganz dem im gleichen Blutfiltrat gefundenen Rest-C-Wert gleichkommen, sondern einen solchen ungedeckten Anteil erkennen lassen. In ihm glaubt man gerade die wichtigsten Aufschlüsse hinsichtlich pathologischer Abwandlungen gegenüber der Norm finden zu können.

Ähnlich ist es bei der Errechnung des C:N-Quotienten auf Grund von Einzelanalysen. Auch hier wird eine Differenz zwischen dem analytisch festgestellten und dem auf Grund von Einzelanalysen errechneten C-Wert gefunden. Man bezeichnet diesen ungedeckten Anteil als dysoxydablen Kohlenstoff — für den zwar keine ganz einheitliche Definition festgelegt wurde — und vermutet, auch in der Identifizierung der diese Differenz bewirkenden Stoffe wertvolle Hinweise auf die Art gewisser Stoffwechselstörungen zu bekommen.

So einfach und bestechend der Gedanke an sich ist, auf diesem Wege manche neue und für die Therapie wertvolle Erkenntnisse zu finden, sind jedoch einzelne schwerwiegende Bedenken in diesem Zusammenhang zu äußern. In erster Linie ist Voraussetzung für die Möglichkeit einer rechnerischen Abtrennung eines ungedeckten Anteiles die Zuverlässigkeit oder zumindest die Erkenntnis der Fehlerbreite der zugrunde gelegten Analysendaten. Des weiteren muß auf ein an sich selbstverständliches Erfordernis aufmerksam gemacht werden, nämlich, daß nur solche Daten bei der Berechnung verwendet werden dürfen, die in ein und demselben Blutfiltrat gefunden wurden. Die Anwendung verschiedener Enteiweißungsverfahren kann zu ganz erheblichen Fehlschlüssen Anlaß geben.

Die Einrechnung solcher Zahlenwerte, die nicht auf rein analytischem Wege gefunden wurden, darf nur mit allergrößtem Vorbehalt erfolgen. Es handelt sich dabei um die Verwendung von Analysendaten komplexer Stoffgruppen, wie des gebundenen Zuckers und der Aminosäuren.

Bei der Errechnung des gedeckten Anteiles wird, wie eben erwähnt, häufig diesem sogenannten gebundenen Zucker durchwegs ein bestimmter Wert zugeteilt, obgleich es sich hier keineswegs um eine wohldefinierte chemische Substanz handelt. Ganz entsprechend dem unspezifischen Bestimmungsverfahren gibt die bei der Analyse gefundene Zahl lediglich die Summe der nach Hydrolyse freiwerdenden Reduktionsäquivalente, ausgedrückt in Glucose, wieder. Da es aber hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung die verschiedenartigsten Stoffe sind, die nach erfolgter Hydrolyse reduzierende Wirkung zeigen können, ist die Zugrundelegung des Kohlenstoffanteiles der Glucose für ein Reduktionsäquivalent sehr willkürlich. Ähnlich wie in diesem Falle liegen die Verhältnisse bei der Einrechnung des Rest-N, vor allem des Aminosäure-N. Hier wird aus dem gefundenen Stickstoffwert der C-Anteil errechnet, wie er sich aus den Einzeldaten ergibt, die durch mehr oder weniger subtile und spezifische Methoden für die Substanzen gefunden werden, die den Aminosäurekomplex aufbauen.

Bei den zahlreichen Störungen des intermediären Stoffwechsels ist die Möglichkeit durchaus nicht auszuschließen, daß auch erhebliche Verschiebungen der Zusammensetzung dieser Komplexe hinsichtlich des in ihm vorliegenden Verhältnisses des Kohlenstoffes zum Stickstoff statt-

finden können. Die Ursache für eine Veränderung des Rest-C- bzw. C:N-Wertes kann deshalb sehr wohl auch innerhalb dieser Fraktion zu finden sein. Hieraus geht hervor, daß die Anwendung solcher komplexer Begriffe, wie gebundener Zucker und Aminosäuren, sehr leicht dazu führen kann, die wahren Zusammenhänge zu verdecken.

Die systematische Erforschung des ungedeckten Anteiles, soweit man in ihm den Kohlenstoff der bisher unbekannten Stoffe vermutet, sollte logischerweise erst dann erfolgen, wenn eindeutige Daten für die Stoffe festzustellen sind, deren Vorkommen im Rest-C- bzw. C:N-Komplex bereits erwiesen ist.

Durch die planmäßige Einengung des ungedeckten Anteiles des Rest-C und des C:N-Quotienten auf dem Wege einer schrittweisen Erfassung der Einzelkomponenten glauben wir, gerade auf dem Gebiet der intermediären Stoffwechselstörungen weiterzukommen. Es ist sicher anzunehmen, daß in diesem Anteil noch eine ganze Anzahl stoffwechselwichtiger Substanzen vorhanden ist, deren Feststellung später einmal von großem diagnostischem und damit auch therapeutischem Wert sein kann.

So ist es keineswegs einleuchtend, beim diabetischen Koma allein in der Erhöhung der Konzentration der β-Oxybuttersäure und der Acetonkörper die einzige Ursache der schweren, häufig zum Exitus führenden Intoxikationserscheinungen zu sehen. Von einer ausgesprochenen Giftigkeit dieser auch im normalen Stoffwechsel — zwar in geringer Menge — vorkommenden Stoffe kann, abgesehen von der Acetessigsäure, nicht die Rede sein. Sicherlich wird es sich hier außerdem um das Vorhandensein bisher unbekannter, toxisch wirkender Stoffe — irgendeines pathologischen Abbauprozesses — handeln. In dem von *B. Flaschenträger* und *P. E. Verkade* nachgewiesenen Vorkommen von Dicarbonsäuren, die Endprodukte der neben der β-Oxydation einherlaufenden Ω-Oxydation sind, bietet sich vielleicht ein gewisser Hinweis. Die an sich unter normalen Umständen nur in geringem Umfang verlaufende Ω-Oxydation könnte bei verschiedenen Störungen der normalen Stoffwechselvorgänge deutlich in Erscheinung treten.

Aber nicht allein hinsichtlich des Rest-C und des C:N-Problems, auch bei anderen wissenschaftlichen Untersuchungen sind manche wesentliche Dinge unberücksichtigt geblieben. So beschränken sich vielfach die Untersucher auf die Bestimmung beispielsweise des Verhaltens der Milchsäure oder der Acetonkörper und versuchen, an Hand dieser Studien ihre Erkenntnisse zu sammeln. Dabei sind sie sich aber nicht darüber im klaren, ob nicht das von ihnen zur Anwendung gebrachte Bestimmungsverfahren zu unspezifisch ist, um einwandfreie Werte liefern zu können. Die der Bestimmung dieser beiden Stoffe im wesentlichen zugrunde liegenden Methoden basieren auf der Umsetzung der aus den beiden Stoffen gebildeten und analytisch erfaßten Abbauprodukte Acet-

aldehyd bzw. Aceton. Beide Stoffe sind Carbonylverbindungen und ihre analytische Bestimmung beruht auf der Umsetzung dieser Carbonylgruppe mit den verschiedensten Reagenzien. Trotz der nahen chemischen Verwandtschaft der Milchsäure und der β-Oxybuttersäure kann gerade die Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse zwischen diesen beiden Stoffwechselgruppen der Ausdruck einer wesentlichen Veränderung der Stoffwechsellage sein. Deshalb muß an jedes einwandfreie Bestimmungsverfahren dieser beiden Stoffe die Forderung gestellt werden, die Möglichkeit der Mitbestimmung des jeweils anderen Abbauproduktes auszuschließen.

Im folgenden soll es nun unsere Aufgabe sein, einen Weg zu skizzieren, der wenigstens für die bekanntesten Stoffe des Intermediärstoffwechsels einwandfreie und eindeutige Erkenntnisse liefert. Durch die Anwendung des von uns vorgeschlagenen analytischen Systems zur Bearbeitung intermediärer Stoffwechselfragen im Rahmen des Rest-C und des C:N-Quotienten hoffen wir, manche neue Zusammenhänge aufdecken zu können. Dies glauben wir gerade auf Grund der hiermit von uns vorgeschlagenen Begrenzung der Problemstellung annehmen zu dürfen.

Voraussetzung für die ordnungsgemäße Bearbeitung dieser Probleme ist die Anwendung nur brauchbarer und exakter Bestimmungsmethoden, d. h. solcher Verfahren, über deren analytische Genauigkeitsgrenze völlige Klarheit besteht. Auf diese Weise werden manche Fehldeutungen bei der Auswertung der Analysenergebnisse vermieden.

Zur Durchführung von Rest-C- und C:N-Bestimmungen ist das Vorhandensein einer zuverlässigen Kohlenstoffbestimmungsmethode erforderlich, mit deren Ausarbeitung wir seit langem beschäftigt sind. Obgleich an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden kann, sei erwähnt, daß uns nunmehr ein Verfahren zur Verfügung steht, mit dem die Durchführung von Reihenbestimmungen leicht möglich ist. Die für dieses Verfahren benützte Apparatur stellt gegenüber der von uns bereits früher vorgeschlagenen Modifikation des *Pregl*schen Halbmikroverfahrens eine bedeutende Vereinfachung dar. An anderer Stelle werden wir im Rahmen einer eingehenden Mitteilung auf alle für eine vorschriftsmäßige Durchführung — auf den ersten Blick vielleicht unwesentlichen, — aber doch sehr wichtigen Fehlermöglichkeiten aufmerksam machen.

Hier soll es dagegen unsere besondere Aufgabe sein, die Verfahren der zur Erfassung des intermediären Stoffwechselgeschehens wesentlichsten Stoffe methodisch eingehend zu erörtern.

Bei der Ausarbeitung der Bestimmungsmethoden der eben erwähnten intermediären Stoffwechselprodukte waren für uns folgende Gesichtspunkte maßgebend: Wichtig für die Deutbarkeit von Versuchsbefunden ist die Kenntnis der normalen Konzentration der intermediären Stoffe und der mittleren Schwankungsbreite dieser Werte, nicht nur zu einem willkürlich herausgegriffenen Augenblick, sondern während möglichst

vieler Etappen des im Laufe eines Tages unter normalen Lebensbedingungen sich abspielenden Stoffwechselgeschehens. Um sich ein Bild von dem Verhalten dieser Stoffe während des Ablaufes der Stoffwechselvorgänge unter den verschiedensten Bedingungen machen zu können, ist die Aufstellung von Tagesprofilen gut geeignet. Aus diesem Grund ist es erwünscht, daß die vorgeschlagenen Methoden die Durchführung einwandfreier Bestimmungen in kleinsten Blutmengen, wie sie aus der Fingerbeere zu entnehmen sind, gestatten.

Der Nachweis des Erfolges einer therapeutischen Maßnahme oder der Auswirkung einer experimentellen Beeinflussung ist häufig recht schwer zu erbringen, da die dadurch bewirkten Veränderungen zu den verschiedensten Zeitpunkten in Erscheinung treten können. Erst die systematische Verfolgung der erzielten Schwankungen in möglichst kleinen Zeitintervallen bietet diese Möglichkeit.

Bei den Anforderungen hinsichtlich der Fehlergrenze ist zu berücksichtigen, daß in den meisten Fällen die genaue Feststellung des Ausgangswertes nicht so wesentlich ist, da häufig die Normalwerte im Verhältnis zu den pathologisch und experimentell erhöhten außerordentlich niedrig sind. So liegt die normale Konzentration des Gesamtacetons bei etwa 0,5 mg% und die der β-Oxybuttersäure bei etwa 1,5 bis 3,0 mg% im Blut, während beim Diabetes Mengen von 20, 30, 40 und mehr Milligrammprozenten keine Seltenheiten sind. Auch bei Hunger- und Arbeitsacidosen sind die Werte um viele 100% gegenüber der Norm erhöht.

In den meisten Fällen aber ist es zwecklos, nur *einen* Faktor des intermediären Stoffwechsels zu beobachten, da erst die Verschiebung des Verhältnisses der Konzentration dieses Stoffes zu den anderen einen Einblick in die Struktur des intermediären Stoffwechselgeschehens gewährt. Aus dieser Tatsache zeigt sich von vornherein die Unmöglichkeit, bei systematischen Stoffwechselstudien mit der Menge Blut auszukommen, die man durch einen Schnepper-Stich unter normalen Bedingungen gewinnen kann. Im allgemeinen erhält man auf diese Weise nur selten mehr als 0,3 bis 0,4 ccm Blut, die man für die Bestimmung nur eines der Stoffwechselfaktoren braucht. Sollen mehrere Stoffe nebeneinander erfaßt werden, so ist eine Venenpunktion unumgänglich, so daß aus diesem Grunde die Anwendung überaus diffiziler Mikromethoden überflüssig ist. Immerhin ist es wünschenswert, die für die einzelnen Bestimmungen jeweils erforderlichen Mengen möglichst klein zu halten, um so die Möglichkeit zu haben, mehrere Bestimmungen verschiedener stoffwechselwichtiger Substanzen nebeneinander durchzuführen.

Wir haben uns in der Erkenntnis dieser Gesichtspunkte bemüht, die Methoden so auszuarbeiten, daß sie einerseits zwar die Aufstellung einzelner Tagesprofile erlauben, anderseits aber hinsichtlich des erforderlichen Untersuchungsmaterials nicht zu eng begrenzt sind.

Die Bestimmung der Acetonkörper — des Gesamtacetons und der β-Oxybuttersäure — auf stufenphotometrischem Wege wurde bereits an anderer Stelle eingehend erörtert. Hier sei nur eine Modifikation des Verfahrens angegeben, die eine jodometrische Erfassung des Acetons in Form seiner Bisulfitverbindung erlaubt. Hierbei wird zuerst das Gesamtaceton durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure in der Vorlage an Bisulfit gebunden. Während bei gleichzeitiger Anwesenheit von Acetaldehyd bei Anwendung einer Salicylaldehydvorlage nur das Aceton unter Bildung eines stufenphotometrisch auswertbaren Farbstoffes in Reaktion tritt, wird bei Anwendung einer Bisulfitvorlage die Acetaldehyd- neben der Acetonbisulfitverbindung gebildet. Nach Abzug der dem stufenphotometrisch ermittelten Acetonwert entsprechenden Jodmenge vom Gesamtjodverbrauch für die Aceton- und Acetaldehydbisulfitverbindung ergibt sich der Anteil, der dem Acetaldehyd zukommt. Da unter Umständen mit der Anwesenheit von Acetaldehyd gerechnet werden kann, bietet sich in der Kombination des stufenphotometrischen und des jodometrischen Verfahrens eine Trennungsmöglichkeit.

Anschließend an die Acetonbestimmung wird das Reaktionsgemisch mit einer Kaliumbichromatlösung versetzt und auf diesem Wege die β-Oxybuttersäure in Aceton übergeführt, in gleicher Weise abgetrennt und in Form der Bisulfitverbindung zur Bestimmung gebracht. Aus zahlreichen von uns durchgeführten Versuchen ergibt sich, daß unter diesen Bedingungen der aus im Reaktionsgemisch unter Umständen vorhandener Milchsäure entstehende Acetaldehyd sofort weiter oxydiert wird und nicht in die Vorlage überdestilliert.

Die Bestimmung der Milchsäure erfolgt durch Anwendung eines schwachen Oxydationsmittels, einer MnO_2-Aufschwemmung in schwefelsaurer Lösung. Hierbei entsteht mit fast 100%iger Ausbeute Acetaldehyd. Daneben aber wird gleichzeitig aus der β-Oxybuttersäure in gleichem Umfange Aceton gebildet, wie bei der Anwendung von Kaliumbichromat als Oxydationsmittel. Die β-Oxybuttersäure spielt jedoch unter normalen Bedingungen im Blut mengenmäßig nur eine geringe Rolle, so daß der bei dieser Milchsäurebestimmung erhaltene Wert nur unwesentlich gegenüber dem wirklich vorhandenen erhöht ist.

Bei der Erforschung verschiedener intermediärer Stoffwechselstörungen und experimenteller Beeinflussungen der normalen Stoffwechselvorgänge ist jedoch damit zu rechnen, daß der β-Oxybuttersäureanteil erheblich erhöht sein kann. Auch bei Bestimmungen der Milchsäure im Harn muß dieser Tatsache Rechnung getragen werden.

Da es eine geeignete, für den bei der Milchsäurebestimmung entstehenden Acetaldehyd spezifische Reaktion nicht gibt, müssen in solchen Fällen zwei Bestimmungen durchgeführt werden, die aber gleichzeitig die Konzentrationen des Acetons, des Acetaldehyds, der β-Oxybuttersäure und der Milchsäure erfassen lassen.

Die Trennungsmöglichkeit ergibt sich aus folgenden Erkenntnissen: Wie bereits erwähnt, erlaubt die Anwendung zweier verschiedener Vorlagen — Bisulfit bzw. Salicylaldehyd — die Erfassung des Acetaldehyds neben Aceton. Bei Anwendung von MnO_2 als Oxydationsmittel würde man also in einer Bisulfitvorlage den Acetaldehyd aus der Milchsäure und das Aceton aus der β-Oxybuttersäure nebeneinander erhalten und in einer Salicylaldehydvorlage allein das Aceton binden. Die Berechnung geschieht in entsprechender Weise wie bei der Bestimmung des Acetons neben dem Acetaldehyd.

Eine zweite Trennungsmöglichkeit bietet sich in der verschiedenen Empfindlichkeit des Acetaldehyds und des Acetons gegenüber der Einwirkung von Bichromat. Wird das Untersuchungsmaterial mit Kaliumbichromat oxydiert, so wird in einer Bisulfitvorlage lediglich das Aceton gebunden, da der intermediär aus der Milchsäure gebildete Acetaldehyd oxydativ zu weit abgebaut wird. Dagegen wird bei einer zweiten Bestimmung mit MnO_2 als Oxydationsmittel die Milchsäure nur bis zur Acetaldehydstufe abgebaut und somit neben dem Aceton in einer Bisulfitvorlage abgefangen. Die bei der jodometrischen Bestimmung in beiden Destillaten erhaltenen Werte bieten die Möglichkeit, den Anteil des Acetaldehyds und somit der Milchsäure durch Subtraktion festzustellen.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist die Erfüllung der Forderungen, daß einmal bei der Anwendung von Bichromat tatsächlich der gesamte Acetaldehyd oxydativ weiter abgebaut wird, bevor er in die Vorlage destillieren kann, zum anderen, daß bei Anwendung von MnO_2 neben der quantitativen Überführung der Milchsäure in Acetaldehyd die β-Oxybuttersäure genau wie bei der Bichromatoxydation zu Aceton oxydiert wird.

Diese Forderungen werden bei Innehaltung der von uns angegebenen Versuchsbedingungen erfüllt, wie sich aus folgenden Versuchen ergibt: Läßt man auf eine Milchsäurelösung bekannten Gehaltes MnO_2 einwirken, so erhält man in einer Bisulfitvorlage die der Milchsäure entsprechende Menge Acetaldehydbisulfitverbindung. Bei Einwirkung von Kaliumbichromat auf diese Lösung läßt sich dagegen in der Vorlage jodometrisch keinerlei Bisulfitverbrauch feststellen. Bei Einwirkung von Kaliumbichromat einerseits und von MnO_2 anderseits auf eine gleiche Harnprobe erhält man stufenphotometrisch bei beiden Destillationsverfahren gleiche Werte, was darauf hinweist, daß trotz der verschiedenen Stärke der Oxydationswirkung in beiden Fällen die β-Oxybuttersäure zu gleichem Anteil umgesetzt wird.

Das Prinzip der Bestimmung läßt sich kurz folgendermaßen formulieren: Durch Verwendung von MnO_2 als Oxydationsmittel wird Milchsäure und β-Oxybuttersäure zu ganz bestimmten Anteilen in Acetaldehyd und Aceton übergeführt und durch Bisulfit gebunden. Bei Anwendung

von Bichromat dagegen wird der intermediär entstehende Acetaldehyd oxydativ weiter abgebaut und nur das Aceton durch Bisulfit gebunden. Da sich bei der Anwesenheit großer Mengen von Acetonkörpern neben der Milchsäure nach der Entzuckerung gewisse Verluste an Acetonkörpern beobachten lassen, ist es hier nötig, anders vorzugehen. In der nicht entzuckerten Filtratportion wird die Konzentration des Gesamtacetons und der β-Oxybuttersäure durch Destillation mit Bichromat auf jodometrischem oder stufenphotometrischem Wege bestimmt. Die Milchsäure wird durch zwei Destillationen mit Mangansuperoxyd im entzuckerten Filtrat festgestellt. Die erste wird unter Verwendung einer Bisulfitvorlage, die zweite unter Verwendung einer Salicylaldehydvorlage durchgeführt. Von dem Jodverbrauch der in der ersten Vorlage gebildeten Bisulfitverbindung wird die dem in der Salicylaldehydvorlage gefundenen Aceton entsprechende Jodmenge in Abzug gebracht und so der wahre Milchsäuregehalt festgestellt.

Für die Bestimmung der Acetonkörper und der Milchsäure sind im Laufe der letzten Jahre eine ganze Reihe von Verfahren vorgeschlagen worden, die sich häufig in dem ihnen zugrunde liegenden Prinzip nur unwesentlich unterscheiden. Vielfach handelt es sich aber bei diesen Verbesserungen nur um die Modifikation irgendeines Teilgebietes einer bereits bestehenden Bestimmungsvorschrift, ohne aber wesentlich neue Gesichtspunkte zu bringen.

Zur Acetonkörperbestimmung wird bei fast allen Verfahren das Aceton durch Destillation isoliert und nach drei verschiedenen Methoden zur Bestimmung gebracht: erstens auf jodometrischem Wege durch direkte Umsetzung mit alkalischer Jodlösung oder erst nach erfolgter Bindung an Bisulfit, zweitens stufenphotometrisch durch Darstellung des Dioxybenzalacetons und drittens durch Fällung des Acetons mit *Denigès*-Reagens.

An sich ist das Nachweisverfahren des bereits isolierten Acetons das unwesentliche, da die analytische Erfassung auch kleinster Acetonmengen keine Schwierigkeit bietet. Viel größere Wichtigkeit kommt dagegen der quantitativen Abtrennung und Erfassung des Acetons aus dem Reaktionsgemisch zu.

Eine Methode kann deshalb sehr wohl etwas grundsätzlich Neues darstellen, auch wenn sie sich eines altbekannten Prinzips bei der analytischen Erfassung bedient.

Gerade in dieser Hinsicht sind in letzter Zeit einige Arbeiten erschienen, die wesentliche Vorteile darstellen. So ist u. a. eine Arbeit von *H. G. Krainick* zu erwähnen, die die Gewähr zu bieten scheint, auch bei Anwendung kleiner Mengen Untersuchungsmaterials gute Werte zu liefern.

Auf den ersten Blick zeigt dieses Verfahren viel Ähnlichkeit mit der

von *O. Cantoni* veröffentlichten Arbeitsvorschrift. Die von *Krainick* gebrachten Verbesserungen gegenüber dieser Methode lassen sich weitgehend mit den von *F. Lauersen* gegen das Verfahren von *Cantoni* gemachten Einwendungen in Einklang bringen.

Zu dem Verfahren von *Krainick* möchte ich jedoch einige Bemerkungen machen. So stellt *Krainick* die Wichtigkeit der Konzentration des Bichromats fest. Auf Grund einer Reihe von Versuchen findet er eine deutlich ausgeprägte Abhängigkeit der Acetonausbeute bei der Oxydation der β-Oxybuttersäure durch Anwendung verschiedener Bichromatmengen und stellt eine optimale Konzentration für das Bichromat fest. Diese erzielt er in dem von ihm vorgeschlagenen Mischungsverhältnis: 1 ccm Blutfiltrat, 1 ccm 1%ige Bichromatlösung, 1 ccm 10%ige Schwefelsäure. Abgesehen davon, daß *Krainick* den wahren Gehalt an β-Oxybuttersäure in dem als Testsubstanz benützten Präparat durch Titration feststellen zu können glaubt, berücksichtigt er nicht, daß durch die Anwesenheit anderer reduzierender Bestandteile, wie es vor allem beim Diabetes der Fall ist, die Konzentration des Bichromats nicht konstant gehalten werden kann. Wie schon in unserer letzten diesbezüglichen Arbeit erwähnt wurde, verwenden wir unter klarer Erkenntnis einer geringeren, aber konstanten Ausbeute einen Überschuß an Bichromat, der diesen Fehler weitgehend ausschaltet. Auch die Anwesenheit großer Mengen reduzierender Substanzen, vor allem von Glucose, wirkt sich nicht störend auf die Konstanz der prozentualen Acetonausbeute aus. Einmal, weil die Menge der reduzierenden Substanzen im Verhältnis zum Bichromat nur gering ist, und zum anderen, weil bei Anwendung eines erheblichen Bichromatüberschusses die Acetonausbeute innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches konstant ist. Aber abgesehen davon, daß die Durchführung der Bestimmungen von *Krainick* in 0,2 ccm Blut, also für eine Doppelbestimmung in 0,4 ccm, durchgeführt werden soll und diese Menge keineswegs leicht aus der Fingerbeere zu gewinnen ist, liegt in dieser, nach der ganzen Versuchsanordnung anzuwendenden Versuchsmenge eine gewisse Beschränkung. Unter diesen Umständen ist es nämlich nicht möglich, auch wenn größere Mengen Blut zur Verfügung stehen, wie es bei einer Venenpunktion leicht der Fall ist, die Bestimmung in größeren Filtratmengen durchzuführen. Nach den bereits vorher gemachten Ausführungen sind ja zur Schaffung eines Strukturbildes über irgendein Teilgebiet des intermediären Stoffwechsels solche Venenpunktionen nach wie vor unumgänglich. Vor allem aber ist durch diese Beschränkung eine Bestimmung der Acetonkörper im Harn nicht möglich oder zumindest sehr erschwert.

Die von *Krainick* getroffenen Vorsichtsmaßregeln durch Erhitzen auf 100° und anschließend auf 135° durch Anwendung eines geringen Überdruckes mittels der am Destillationsapparat angebrachten Filterplatte, um

so ein Entweichen nicht umgesetzter β-Oxybuttersäure zu vermeiden, sind bei unserem Verfahren nicht erforderlich. Der von uns vorgeschlagene Destillationsaufsatz wirkt zu Beginn der Umsetzung als Rückflußkühler dadurch, daß sich die Wasserdämpfe, die unter Umständen β-Oxybuttersäure mitreißen könnten, an dem Vorlagegefäß und im unteren Teil der Apparatur kondensieren und in das Reaktionsgemisch zurücktropfen.

Dann sei noch erwähnt, daß der Farbstoff Dioxybenzalaceton bei unseren Versuchsbedingungen nicht wärmeempfindlich ist, was wir durch zahlreiche Testversuche feststellen konnten. Die Abmessung einer bestimmten Destillatmenge ohne nachheriges Auffüllen der Vorlage auf ein bestimmtes Volumen scheint uns bei der *Krainick*schen Versuchsanordnung außerordentlich schwierig.

Ein Vorteil unserer Methode gegenüber dem Verfahren von *Krainick* besteht außer in den eben angeführten Gesichtspunkten noch in der gleichzeitig, während der Destillation, erfolgenden Bildung des Farbstoffes, wodurch die Möglichkeit von Acetonverlusten weitgehend ausgeschaltet wird. Ein weiterer Vorzug unseres Verfahrens liegt in der nahezu völlig selbsttätig verlaufenden Destillation und Umsetzung, da lediglich die Heizung nur einmal richtig eingestellt zu werden braucht, um die Bedingungen zu dem vorschriftsmäßigen Ablauf der Bestimmung zu erfüllen.

Zur Bestimmung der Milchsäure sind eine erhebliche Zahl von Verfahren ausgearbeitet worden, die aber alle noch gewisse Mängel haben. Für die Bestimmung der Milchsäure sind zwei Gruppen von Methoden in Vorschlag gebracht worden. Bei der ersten handelt es sich um die kolorimetrische Erfassung des im enteiweißten und entzuckerten Blutfiltrat gebildeten Acetaldehyds. Die bekanntesten Verfahren bedienen sich der Reaktion mit Veratrol bzw. Hydrochinon-Kupfersulfat. Trotz der schnellen Durchführbarkeit solcher Milchsäurebestimmungen, vor allem bei Reihenbestimmungen, weist das Veratrolverfahren durch seine Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen und besonders durch die an die mannigfaltigsten Zufälligkeiten gebundene Eignung der Schwefelsäure erhebliche Mängel auf, die einer praktischen Verwertung im Wege sind. Auch das Hydrochinonverfahren hat sich bisher nicht durchsetzen können, vor allem wohl auf Grund der Tatsache, daß es sich hierbei nicht um eine für Acetaldehyd spezifische, sondern um eine allgemeine Aldehydreaktion handelt.

Bei den Destillationsverfahren zur Bestimmung der Milchsäure gibt es eine Reihe von Modifikationen des anzuwendenden Oxydationsgemisches und der Durchführung der Destillation selbst. *H. Wahlländer* hat in seiner Dissertation eine kritische Betrachtung über die bisher zur Verfügung stehenden Milchsäurebestimmungen angestellt, die wir an

anderer Stelle zur Veröffentlichung gebracht haben. Durch die Anwendung unserer Apparatur und der MnO_2-Oxydation gelingt es uns, die Fehlermöglichkeit, die Veranlassung zu den zahlreichen Modifikationen gab, daß nämlich der aus der Milchsäure entstehende Acetaldehyd weiter oxydiert wird, auszuschalten. Auch hinsichtlich der zu einer Bestimmung erforderlichen Blutmenge bietet unser Verfahren erhebliche Vorteile. Wie die Testanalysen zeigen, können wir bis zu 0,03 mg Milchsäure mit für wissenschaftliche Zwecke völlig ausreichender Genauigkeit bestimmen.

Ähnliche Gesichtspunkte, wie sie bei der Besprechung des Rest-C-Begriffes und des C : N-Quotienten in Erwägung gezogen wurden, gelten für den Reststickstoff, der ebenfalls einen komplexen Begriff darstellt. Aus diesem Grunde sind zahlreiche Bedenken bezüglich der diagnostischen Auswertbarkeit geäußert worden. Erhebliche und bedeutsame Verschiebungen der Einzelkomponenten innerhalb des Gesamtkomplexes brauchen keineswegs in einer Veränderung des Rest-N-Wertes zum Ausdruck zu kommen. Es ist — übrigens durchaus kein neuer Vorschlag — daher auch hier eine Fraktionierung durchzuführen, die wenigstens einen gewissen Einblick hinsichtlich der lokalen Verschiebung innerhalb des Gesamtkomplexes gewährt.

Eine solche grobe, aber immerhin schon wertvolle Einteilung ist durch die Feststellung des Harnstoffanteiles zu erreichen. Hierdurch wird eine Restfraktion abgetrennt, die eine große Zahl stoffwechselwichtiger Substanzen umfaßt. Dies sind vor allem Aminosäuren, Harnsäure, Kreatinin bzw. Kreatin und Ammoniak.

Die Anwendung des Begriffes Residualstickstoff, der dem ungedeckten Anteil des Rest-C entspricht, wird erst dann eine Berechtigung haben, wenn nach Abzug der N-Werte der Einzelfraktionen, soweit es sich um bekannte wohlcharakterisierte Stoffe handelt, ein solcher Rest quantitativ ermittelt wird. Auf welche Schwierigkeiten man allein bei dem Versuch einer Errechnung des Rest-N-Wertes unter Zugrundelegung von Einzelanalysendaten stößt, sei am Beispiel des Kreatinins gezeigt. So gibt es trotz mannigfaltiger Modifikationen der Methoden zur Kreatinin- und Kreatinbestimmung kein chemisch einwandfreies Verfahren. Der den meisten eben erwähnten Modifikationen zugrunde liegende Prozeß der Bildung eines Farbstoffes mit Pikrinsäure ist sowohl chemisch ungeklärt als auch ausgesprochen unspezifisch.

Etwa die Hälfte des gesamten Rest-N liefert der Harnstoff, dem somit eine mittlere Konzentration von 12 bis 15 mg% Harnstoff-N im Blute zukommt. Erhöhung dieses Wertes über 20 mg% ist als pathologisch zu betrachten.

Der von uns vorgeschlagenen Aufteilung des Stickstoffes, sowohl des Rest-N im Blute als auch des Gesamt-N im Harn, liegt nachfolgendes Prinzip zugrunde. Ein Teil des Blutfiltrates bzw. Harns wird in der

üblichen Weise durch konz. Schwefelsäure in Anwesenheit eines selenhaltigen Reaktionsbeschleunigers verascht und der aus den stickstoffhaltigen Substanzen gebildete Ammoniak in unserer Apparatur in eine Vorlage destilliert, die mit der entsprechenden Menge $^1/_{10}$ n- bzw. $^1/_{100}$ n-Schwefelsäure beschickt ist.

Den Harnstoff-N erfassen wir auf dem Wege einer Differenzbestimmung. Zu diesem Zweck wird Blutfiltrat bzw. eine Harnverdünnung unter Zusatz von Eisessig mit methylalkoholischer Xanthydrollösung behandelt. Der dabei ausfallende Dixanthylharnstoff wird abfiltriert bzw. abzentrifugiert und in einem aliquoten Teil des Filtrates bzw. Zentrifugats der verbleibende Stickstoff in der oben angeführten Weise festgestellt. Nach Abzug dieses Anteils, der den sogenannten Aminosäurestickstoff darstellt, von dem bei der ersten Veraschung festgestellten Gesamtwert ergibt sich der Harnstoff-N.

Für die Bestimmung des Ammoniaks bieten sich zwei Wege. Einmal kann aus dem Harn bzw. dem eiweißfreien Blutfiltrat der Ammoniak durch Behandlung mit Permutit entzogen und der verbliebene Stickstoff durch Destillation bestimmt werden. Aus der Differenz dieser beiden Werte ergibt sich der Ammoniakanteil. Eine zweite Möglichkeit, bei der aber immerhin damit gerechnet werden muß, daß eventuell vorhandene flüchtige Amine miterfaßt werden, bietet sich in der Destillation des Harns bzw. Blutfiltrates mit gesättigter Bariumhydroxydlösung. Die dadurch erzielte Alkalescenz ist derart, daß der präformiert vorliegende Ammoniak ausgetrieben wird, während unter den gegebenen Bedingungen die in den zahlreichen anderen stickstoffhaltigen Verbindungen vorliegenden Aminogruppen nicht abgespalten werden. Mit der in allen einschlägigen Werken als zuverlässig bezeichneten Methode der Durchlüftung des Harns bzw. Blutfiltrates zur Bestimmung des Ammoniaks konnten wir keine übereinstimmenden Werte erhalten.

Die Apparatur.

Die bei den hier beschriebenen Bestimmungsverfahren zur Anwendung gebrachte Destillationsapparatur wurde in ihrem Aufbau und ihrer Wirkungsweise bereits andernorts von uns beschrieben. An dieser Stelle sei nur an Hand einer Skizze (Abb. 1) kurz auf einige Einzelheiten eingegangen.

Der wesentliche Bestandteil des Apparats ist der Destillationsaufsatz. Er besteht aus dem eigentlichen Aufsatz, in den sich ein Vorlagegefäß einfügen läßt. Durch einen Spezialzapfenkühler wird der Aufsatz verschlossen. Der Kühlerzapfen ragt mit seinem unteren Ende bis etwa in die Mitte des Vorlagegefäßes und geht in ein kurzes Ansatzrohr über, das bis in die Oberfläche der jeweils angewandten Vorlageflüssigkeit reicht.

Beim Destillieren steigt der Wasserdampf aus dem Reaktionsgefäß gemischt mit den Dämpfen des zu bestimmenden Stoffes in den Destillationsaufsatz. Hierbei wird anfangs der größte Teil des Wasserdampfes im unteren und mittleren Teil des Aufsatzes und an der äußeren Wandung des Vorlagegefäßes kondensiert, während die flüchtigeren Dämpfe, bei fortschreitender Erwärmung allmählich bis an den Kühler gedrängt, daran kondensiert werden und in die Vorlage abfließen. Durch das sich dann am Kühler kondensierende Wasser werden die unter Umständen an den oberen Teilen des Kühlerzapfens niedergeschlagenen Spuren flüchtiger Substanzen in die Vorlage gespült. Das am unteren Ende des Kühlers angebrachte Ansatzrohr dient in Form einer Waschvorrichtung als Sicherheitsventil, da bei steigendem Druck innerhalb der Apparatur ein Teil der Vorlageflüssigkeit in ihn hineingedrängt wird, so daß die anfänglich entweichende Luft und die unter Umständen nicht kondensierten Dämpfe zu inniger Berührung mit der Reagensflüssigkeit gebracht werden. Auf diese Weise ist es möglich, mit Hilfe unserer Apparatur neben der eigentlichen Destillation zur Isolierung der flüchtigen Substanz deren gleichzeitige Umsetzung mit dem vorgelegten Reagens unter Rückflußkühlung zu bewirken.

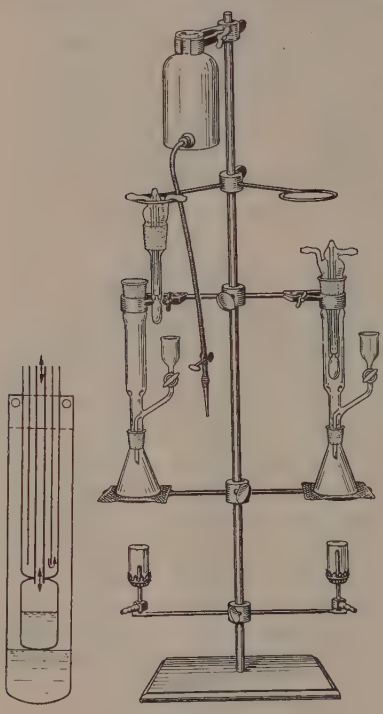


Abb. 1.

Die Vorzüge der Apparatur liegen auf der Hand. Einmal bietet sich in der in einem Arbeitsgang durchführbaren Abtrennung durch Destillation und in der gleichzeitigen Umsetzung der zu bestimmenden Substanz unter Rückflußkühlung in einem geschlossenen System die Möglichkeit weitgehender Ausschaltung von Verlusten. Zum anderen wird durch die gesamte Anordnung der Apparatur ein unerwünschtes Entweichen nichtumgesetzter Stoffe aus dem Reaktionsgemisch mit den Wasserdämpfen verhindert, wie es bei der Bestimmung der β-Oxybuttersäure der Fall sein könnte. Die gegebenenfalls nichtumgesetzte β-Oxybuttersäure mitführenden Wasserdämpfe werden zuerst im unteren Teil des Destillationsaufsatzes und an der Außenwand des in ihm befindlichen

Vorlagegefäßes kondensiert und so wieder in das Oxydationsgemisch zurückgebracht. Durch das automatisch als Waschvorrichtung dienende Ansatzrohr am Kühlerende wird weitgehendst ein Entweichen ungebundener flüchtiger Reaktionsprodukte, wie Aceton, Acetaldehyd und Ammoniak, vermieden, da sie mit der Vorlageflüssigkeit in innigste Berührung kommen und nur unter einem gewissen Überdruck entweichen können.

Ein nicht zu unterschätzender Vorteil bei der Benützung unserer Apparatur liegt neben der Einfachheit der Bedienung in der vielseitigen Anwendbarkeit, wie sie bei den hier von uns beschriebenen Verfahren am besten zum Ausdruck kommt. Sie eignet sich aber nicht nur für die Bestimmung der eben besprochenen Substanzen, vielmehr sind wir zur Zeit mit der Ausarbeitung von Methoden zur Ameisensäure-, Phenol- und Glucuronsäurebestimmung beschäftigt.

Methodisches.

Vorbereitung des Untersuchungsmaterials.

Reagenzien: $^2/_3$ n-Schwefelsäure, 10%ige Natriumwolframatlösung, 25%ige Kupfersulfatlösung, 10%ige Calciumhydroxydaufschlämmung.

Enteiweißung: Die Enteiweißung wird in der üblichen Weise nach *Folin-Wu* in einer Verdünnung von 1 : 10 ausgeführt. Zu diesem Zwecke wird 1 Teil Blut in geeigneten Zentrifugengläschen mit je der dreifachen Menge Wassers, 10%iger Natriumwolframatlösung und $^2/_3$ n-Schwefelsäure versetzt, unter häufigem Umschütteln $^1/_2$ Stunde stehengelassen und anschließend 10 Minuten scharf zentrifugiert.

Entzuckerung: Von dem Zentrifugat werden 15 ccm entnommen, mit 2 ccm 25%iger Kupfersulfatlösung und 4 ccm 10%iger Kalkmilch versetzt und mit Wasser auf 30 ccm aufgefüllt. Nach halbstündigem Stehen wird wiederum 10 Minuten stark zentrifugiert und das blanke Zentrifugat durch ein trockenes Papierfilter hindurchgeschickt. Das enteiweißte und entzuckerte Blutfiltrat ist gut haltbar und kann bis zur Verarbeitung im Eisschrank aufbewahrt werden.

Bestimmung der Acetonkörper auf jodometrischem Wege.

Reagenzien: 1%ige Natriumbisulfitlösung, 10%ige Schwefelsäure, 5%ige Kaliumbichromatlösung, 1 n- und $^1/_{200}$ n-Jodlösung, sekundäres Natriumphosphat, $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung.

Prinzip: Nach der in der Destillationsapparatur durchgeführten Abtrennung des Acetons (präformiertes Aceton und Aceton aus Acetessigsäure) und seiner gleichzeitigen Umsetzung mit Bisulfit unter Rückflußkühlung wird die β-Oxybuttersäure durch Oxydation mit Bichromat in Aceton übergeführt und dieses in gleicher Weise in Form seiner Bisulfitverbindung bestimmt.

Ausführung: In den *Erlenmeyer*-Kolben (vgl. Abb. 1) wird zu 10 ccm 10%iger Schwefelsäure die dem zu erwartenden Aceton entsprechende Menge eiweißfreien Blutfiltrates (Entzuckerung ist überflüssig) bzw. Harns gegeben. Um stets gleiche Verdünnungsverhältnisse zu erhalten, wird die Flüssigkeit im Kolben immer auf ein bestimmtes Volumen (40 ccm) aufgefüllt, worauf man einige Siedesteinchen aus unglasiertem Ton zugibt. Das Vorlagegefäß wird mit 3 ccm 1%iger Bisulfitlösung beschickt und nach Einsetzen des Kühlers 20 Minuten destilliert. Der *Erlenmeyer*-Kolben wird dabei so erhitzt, daß die Flüssigkeit in ihm nach 7 Minuten zum gleichmäßigen Sieden kommt. Nachdem der Apparat abgekühlt ist, wird der Kühler so weit herausgehoben, daß das Ansatzstück noch ein wenig in die Vorlage hineinragt, worauf man die im Innenrohr und am Äußeren des Kühlers haftenden Spuren der Reagenslösung mit einigen Kubikzentimetern Wasser in die Vorlage hineinspült. Das Vorlagegefäß wird darauf mit einem Haken herausgenommen und die Bisulfitlösung unter mehrmaligem Nachspülen mit Wasser quantitativ in einen weithalsigen 100 ccm-*Erlenmeyer*-Kolben gegeben.

Die Bestimmung der β-Oxybuttersäure geht in entsprechender Weise vor sich. Nach Einfügen einer neuen Vorlage wird durch Zugabe von 15 ccm (1 Trichter voll) 5%iger Bichromatlösung die β-Oxybuttersäure zu Aceton oxydiert und destilliert.

Titration: Zur Erfassung des Acetons in Form seiner Bisulfitverbindung dient 1 n- und $^1/_{200}$ n-Jodlösung. Das Destillat wird in dem *Erlenmeyer*-Kolben mit einigen Tropfen 1%iger Stärkelösung versetzt und der Überschuß an Bisulfit mit der 1 n- bzw. $^1/_{200}$ n-Jodlösung beseitigt. Zu diesem Zwecke gibt man aus einer geeigneten Pipette tropfenweise unter stetem Umschwenken solange 1 n-Jodlösung hinzu, bis eine schwache Blaufärbung für kurze Zeit bestehen bleibt, und fügt dann in gleicher Weise $^1/_{200}$ n-Jodlösung bis zum Bestehenbleiben einer schwachen Blaufärbung hinzu. Durch Zugabe von festem, sekundärem Natriumphosphat wird die Aceton-Bisulfit-Verbindung zersetzt und das hierbei freiwerdende Bisulfit mit $^1/_{200}$ n-Jodlösung bis zum Wiederauftreten einer schwachen Blaufärbung titriert. Der Verbrauch an $^1/_{200}$ n-Jodlösung multipliziert mit 0,145 gibt die Menge Aceton in Milligramm in der angewandten Menge Untersuchungsmaterial.

Die dem bei der zweiten Destillation gefundenen Aceton entsprechende Menge β-Oxybuttersäure läßt sich durch Multiplikation des gefundenen Acetonwertes mit 2,58 feststellen. Dieser Umrechnungsfaktor wurde auf empirischem Wege für die von uns angegebenen Arbeitsbedingungen ermittelt.

Bestimmung der Milchsäure.

Reagenzien: 1%ige Bisulfitlösung, 40%ige Schwefelsäure, etwa 3%ige Mangansuperoxydaufschwemmung, 1 n- und $^1/_{200}$ n-Jodlösung, sek. Natriumphosphat, $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung.

Prinzip: Durch Oxydation mit einer MnO_2-Aufschwemmung in schwefelsaurer Lösung wird die Milchsäure in Acetaldehyd übergeführt und dieser in Form seiner Bisulfitverbindung jodometrisch bestimmt.

Ausführung: Von dem enteiweißten und entzuckerten Blutfiltrat (1 : 20) wird je nach der zu erwartenden Milchsäuremenge ein bestimmtes Quantum in den *Erlenmeyer*-Kolben der Destillationsapparatur gebracht und mit 5 ccm der MnO_2-Aufschwemmung versetzt, worauf man zwei kleine Siedesteinchen aus unglasiertem Ton zufügt. Nach Zugabe eines Trichters voll 40%iger Schwefelsäure wird der Inhalt des *Erlenmeyer*-Kolbens auf 40 ccm aufgefüllt. Anschließend wird die Bestimmung der Milchsäure unter den gleichen Bedingungen, wie sie in der Vorschrift für die Acetonkörper angegeben wurden, durchgeführt. Die für die Titration der Acetaldehydbisulfitverbindung verbrauchte Menge $^1/_{200}$ n-Jodlösung wird mit 0,225 multipliziert und liefert die Anzahl Milligramm Milchsäure in der angewandten Menge Untersuchungsmaterial.

Die Bestimmung von Aceton neben Acetaldehyd und von β-Oxybuttersäure neben Milchsäure.

Ist neben dem Aceton mit der Anwesenheit von Acetaldehyd zu rechnen, so ergibt sich durch Kombination der stufenphotometrischen und der jodometrischen Methode eine Trennungsmöglichkeit für beide Stoffe.

Bei der einen Destillation wird in einer Vorlage mit alkoholischer Salicylaldehydlösung allein das Aceton gebunden und stufenphotometrisch bestimmt.

Bei der anderen Destillation wird in einer Bisulfitvorlage das Aceton und der Acetaldehyd gebunden und titrimetrisch der Gesamtjodverbrauch ermittelt. Von dieser Zahl wird die Menge Jod in Abzug gebracht, die dem stufenphotometrisch ermittelten Aceton entspricht. (Diese Zahl wird gefunden durch Division mit 0,145.)

Zur Bestimmung der β-Oxybuttersäure und der Milchsäure nebeneinander wird eine Destillation unter Anwendung von Bichromat, die andere unter Verwendung von MnO_2 entsprechend den für die Bestimmung von Milchsäure und von β-Oxybuttersäure angegebenen Bedingungen ausgeführt.

Bei der ersten Destillation erhält man den der Milchsäure und der β-Oxybuttersäure entsprechenden Jodverbrauch. Bei der zweiten Destillation dagegen wird nur der der β-Oxybuttersäure entsprechende Jodverbrauch festgestellt. Die Differenz aus beiden Bestimmungen liefert den Jodverbrauch für die Milchsäure.

Stickstoffbestimmung und Fraktionierung des Rest-N im Blute und des Gesamt-N im Harn.

Prinzip: Die Gesamt-N-Bestimmung im Harn entspricht im wesentlichen dem *Kjehldahl*-Verfahren.

Ausführung: 1 ccm Harnverdünnung 1 : 10 wird mit 3 ccm konz. Schwefelsäure und einer Messerspitze Selenreaktionsgemisch (Merck) verascht. Nach Abkühlen wird das erstarrende Reaktionsgemisch mit Wasser, eventuell unter leichtem Erwärmen, wieder zur Auflösung gebracht und in den Reaktionskolben unter mehrmaligem Nachspülen übergeführt. Nach Zugabe eines Siedesteinchens wird der Destillationskolben angeschlossen und eine mit 1,00 bis 2,00 ccm $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure, etwa 2 ccm Wasser und 3 Tropfen Indikator beschickte Vorlage in den Destillationsaufsatz eingesetzt. Nach Einfügen des Kühlers wird ein Trichter mit 33%iger Natriumhydroxydlösung in das Destillationsgefäß einfließen lassen und 15 bis 20 Minuten unter gleichmäßigem Sieden destilliert. Die Titration erfolgt mit $^1/_{100}$ n-NaOH. 1 ccm $^1/_{100}$ n-NaOH entspricht 0,14 mg N.

Harnstoffbestimmung.

Prinzip: Die Bestimmung des Harnstoffes erfolgt durch Ausfällung desselben mittels Xanthydrol und anschließende Bestimmung des in der Harnmenge verbliebenen Stickstoffes. Die Differenz zwischen Gesamt-N und dem nach der Xanthydrolfällung bestimmten Rest ergibt den Harnstoff-N.

Ausführung: 10 ccm Harnverdünnung 1 : 10 werden mit 35 ccm Eisessig und 5 ccm gesättigter methylalkoholischer Xanthydrollösung zusammengegeben. Nach $1^1/_2$stündigem Stehen unter mehrfachem Umschütteln wird filtriert und 10 ccm des Filtrates in der gleichen Weise wie bei der Gesamt-N-Bestimmung verascht und destilliert. Die Vorlage wird mit 1,00 ccm $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure, etwa 2 ccm Wasser und einem Indikator beschickt und mit $^1/_{100}$ n-NaOH titriert. Die Berechnung erfolgt in der Weise, daß man die in 1 ccm gefundene Menge Stickstoff von der in 1 ccm bestimmten Menge Gesamt-N in Abzug bringt.

Ammoniakbestimmung.

Prinzip: Der Ammoniak wird mit gesättigtem Barytwasser frei gemacht und destilliert.

Ausführung: 10 ccm Harnverdünnung 1 : 10 werden mit 15 ccm gesättigter Barytlauge nach Zugabe eines Siedesteinchens 15 Minuten erhitzt. Der dabei überdestillierte Ammoniak wird in einer Vorlage mit 0,8 bis 1,0 ccm $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure, etwa 2 ccm Wasser und Indikator aufgefangen und mit $^1/_{100}$ n-NaOH titriert. 1 ccm $^1/_{100}$ n-NaOH entspricht 0,17 mg Ammoniak.

Rest-N-Bestimmung.

Prinzip: In einer 0,1 ccm Blut entsprechenden Filtratmenge wird nach Veraschen mit konz. Schwefelsäure und Reaktionsgemisch und Destillieren in eine Vorlage mit 3 ccm $^1/_{100}$ n-Schwefelsäure der Rest-N durch Titration mit $^1/_{100}$ n-NaOH bestimmt.

Ausführung: Für Reihenuntersuchungen läßt sich das erforderliche Blut aus der Fingerbeere entnehmen. Zu diesem Zweck erfolgt die Enteiweißung für jede Portion getrennt. Die durch Schnepper-Stich erhaltene Menge von 0,1 ccm Blut wird in ein Zentrifugenspitzgläschen zu 1 ccm Wasser gegeben, durch Zusatz von 1 ccm 1%iger Natriumwolframatlösung und 1 ccm $^2/_{30}$ n-Schwefelsäure enteiweißt und mit einer Meßpipette auf 10 ccm mit Wasser aufgefüllt. Nach intensiver Durchmischung und $^1/_2$stündigem Stehen wird zentrifugiert und 8 ccm des Filtrates in der üblichen Weise verascht, destilliert und titriert.

Die Bestimmung des Harnstoffes im Blut.

Prinzip: Sie erfolgt in der entsprechenden Weise wie die Bestimmung im Harn, nur mit dem Unterschied, daß die Ausfällung des Harnstoffes in einem Zentrifugenspitzgläschen vor sich geht.

Ausführung: 5 ccm Natriumwolframatfiltrat werden in einem Zentrifugenspitzgläschen mit 4 ccm Eisessig und 1 ccm 5%iger Xanthydrollösung versetzt und unter mehrfachem Umrühren mit einem Glasstäbchen nach $1^1/_2$ Stunden zentrifugiert. 8 ccm des Zentrifugats werden mit 3 ccm konz. Schwefelsäure in der üblichen Weise verascht und in eine Vorlage mit 3 ccm $^1/_{100}$ n-Schwefelsäure destilliert. Die Berechnung erfolgt wie bei der Bestimmung im Harn.

Unserer technischen Assistentin Fräulein *Hilde Buche* sowie Herrn *F. Rauch* sei auch an dieser Stelle für ihre wertvolle Mitarbeit gedankt.

Literaturverzeichnis.

H. G. Krainick, Zur Physiologie und Pathologie des intermediären Fettstoffwechsels. I. Mitteilung: Bestimmung der Ketonkörper in kleinen Blutmengen. Klin. Wchschr. **17**, 450 (1938). — *F. Lauersen*, Apparatur zur Isolierung und quantitativen Bestimmung flüchtiger Substanzen aus biologischen Flüssigkeiten und anderen Gemischen. Biochem. Ztschr. **280**, 38 (1935). Ein Mikroverfahren zur quantitativen Bestimmung des Acetons und der β-Oxybuttersäure für klinische Untersuchungen. Klin. Wchschr. **15**, 339 (1936). Die praktische Durchführung von Acetonkörperbestimmungen im klinischen Betrieb. Klin. Wchschr. **16**, 1187 (1937). — *F. Lauersen* und *H. Wahlländer*, Über die Bestimmung von Milchsäure in kleinen Blutmengen. Biochem. Ztschr. **298**, 273 (1938). — *W. Stepp*, Der Rest-Kohlenstoff des Blutes und seine Bedeutung für Physiologie und Pathologie. Erg. Physiol. **19**, 290 (1921).

Analysen.

Tabelle I. Acetonbestimmung.

Lösung I = 6,1 mg Aceton/l,
„ II = 61 „ „ .

Angewendete Lösung	$^1/_{200}$ n-Jodlösung ccm	Aceton mg gefunden	Aceton mg berechnet
Lösung I, 4 ccm	0,16	0,023	0,024
	0,17	0,025	
	0,17	0,025	
		0,024	
Lösung I, 6 ccm	0,25	0,036	0,037
	0,26	0,038	
	0,26	0,038	
		0,037	
Lösung I, 8 ccm	0,34	0,049	0,049
	0,30	0,044	
	0,36	0,052	
		0,048	
Lösung I, 10 ccm	0,43	0,062	0,061
	0,45	0,065	
	0,42	0,061	
		0,063	
Lösung II, 4 ccm	1,68	0,244	0,244
	1,61	0,234	
	1,62	0,235	
		0,238	
Lösung II, 6 ccm	2,49	0,361	0,366
	2,53	0,367	
	2,42	0,351	
		0,360	

Tabelle II. Milchsäurebestimmung.

Lösung I = 8,1 mg Milchsäure/l,
„ II = 81 „ „ .

Testlösung	$^1/_{200}$ n-Jodlösung ccm	Abzüglich Leerwert 0,10 ccm	Milchsäure mg gefunden	Milchsäure mg berechnet
Lösung I, 6 ccm.....	0,33	0,23	0,052	0,049
	0,32	0,22	0,050	
	0,31	0,21	0,047	
			0,050	

Fortsetzung der Tabelle II.

Testlösung	$^1/_{200}$ n-Jod-lösung ccm	Abzüglich Leerwert 0,10 ccm	Milchsäure mg gefunden	Milchsäure mg berechnet
Lösung I, 8 ccm.....	0,38	0,28	0,063	0,065
	0,41	0,31	0,070	
	0,36	0,26	0,059	
			0,064	
Lösung I, 10 ccm.....	0,45	0,35	0,079	0,081
	0,45	0,35	0,079	
	0,48	0,38	0,086	
			0,081	
Lösung II, 2 ccm.....	0,82	0,72	0,162	0,162
	0,81	0,71	0,160	
	0,82	0,72	0,162	
			0,161	
Lösung II, 4 ccm.....	1,54	1,44	0,324	0,324
	1,58	1,48	0,333	
	1,58	1,48	0,333	
			0,330	
Lösung II, 6 ccm.....	2,26	2,16	0,486	0,486
	2,28	2,18	0,490	
	2,20	2,10	0,473	
			0,483	
Lösung II, 8 ccm.....	2,96	2,86	0,644	0,648
	2,92	2,82	0,635	
	2,94	2,84	0,640	
			0,640	

Tabelle IIIa. Milchsäurebestimmung im Blut.

Angewendete Blutmenge ccm	$^1/_{200}$ n-Jod-lösung verbraucht ccm	Abzüglich Leerwert 0,12 ccm	Milchsäure gefunden mg	Milchsäure gefunden mg %
1,43	0,78	0,66	0,149	10,4
	0,78	0,66	0,149	10,4
	0,80	0,68	0,153	10,7
	0,80	0,68	0,153	10,7
1,00	0,48	0,36	0,081	8,1
	0,48	0,36	0,081	8,1
	0,50	0,38	0,086	8,6
	0,48	0,36	0,081	8,1
0,5	0,85	0,73	0,164	32,8
	0,82	0,70	0,158	31,6

Tabelle IIIb. In Kaninchenblut.

Tiernummer	Angewendete Blutmenge ccm	$^1/_{200}$ n-Jodlösung verbraucht ccm	Abzüglich Leerwert 0,10 ccm	Milchsäure gefunden	
				mg	mg%
42	0,5	1,42	1,32	0,30	60
		1,50	1,40	0,32	64
52	0,5	1,64	1,54	0,35	70
		1,67	1,57	0,35	70
53	0,5	1,44	1,34	0,30	60
		1,42	1,32	0,30	60
56	0,5	2,01	1,91	0,43	86
		2,02	1,92	0,43	86

Tabelle IV. Milchsäurebestimmung einer Testlösung unter Verwendung verschiedener Oxydationsmittel.

	MnO_2-Oxydation			$K_2Cr_2O_7$-Oxydation	
Angewendete Lösung	$^1/_{200}$ n-Jodlösung verbraucht ccm	Abzüglich Leerwert 0,06 ccm	Milchsäure gefunden mg	$^1/_{200}$ n-Jodlösung verbraucht ccm	Milchsäure gefunden mg
2 ccm	0,64	0,58	0,13	0,0	0
	0,65	0,59	0,13	0,0	0
4 „	1,27	1,21	0,27	0,06	0
	1,23	1,17	0,26	0,04	0
6 „	1,87	1,81	0,41	0,06	0
	1,89	1,83	0,41	0,06	0

Tabelle V. Trennung von Milchsäure und Acetonkörpern.

Im Harn:	$^1/_{200}$ n-Jodlösung verbraucht ccm	
1. Best. [MnO_2] Aceton + Acetaldehyd	3,21	
2. Best. [$K_2Cr_2O_7$] Aceton	1,68	0,24 mg Aceton bzw. 0,61 mg β-Oxybuttersäure
Differenz: Acetaldehyd	1,53	0,34 „ Milchsäure
		stufenphotometrisch:
MnO_2-Oxydation		0,23 mg Aceton bzw. 0,59 mg β-Oxybuttersäure
$K_2Cr_2O_7$-Oxydation		0,25 „ „ „ 0,65 „ „
Im Blut:		
1. Best. [MnO_2] Aceton + Acetaldehyd	2,08	
2. Best. [$K_2Cr_2O_7$] Aceton	0,38	0,055mg Aceton bzw. 0,14mg β-Oxybuttersäure
Differenz: Acetaldehyd	1,70	0,38 mg Milchsäure

Tabelle VI. N-Bestimmung.

1. Testlösung: 0,0382 g Ammoniumchlorid im Liter = 0,01 mg N/ccm.

Angewendete Menge Ammoniumchlorid-lösung	$^1/_{100}$ n-H_2SO_4 verbraucht ccm	mg N	
		berechnet	gefunden
3 ccm	0,23	0,030	0,032
	0,22		0,031
	0,22		0,031
6 „	0,45	0,060	0,063
	0,39		0,055
	0,42		0,059
	0,43		0,060
8 „	0,58	0,080	0,081
	0,58		0,081
	0,57		0,080
	0,56		0,078
10 „	0,72	0,100	0,101
	0,70		0,098
	0,70		0,098
	0,68		0,095

N-Bestimmung nach Veraschung.

2. Testlösung: 0,0214 g Harnstoff im Liter = 0,01 mg N/ccm.

Angewendete Menge Harnstofflösung	$^1/_{100}$ n-H_2SO_4 verbraucht ccm	mg N	
		berechnet	gefunden
1 ccm	0,08	0,01	0,011
	0,09		0,010
2 „	0,14	0,02	0,020
	0,15		0,021
4 „	0,27	0,04	0,038
	0,29		0,041
8 „	0,58	0,08	0,081
	0,60		0,084

Rest-N-Bestimmung.

0,1 ccm (Normalblut)	0,26	—	0,036
	0,27		0,038
0,1 ccm (Koma)	0,82	—	0,115
	0,82		0,115
0,1 ccm (Koma)	0,77	—	0,108
	0,76		0,106

Tabelle VII. Fraktionierung des Rest-N in Harnstoff-N und Aminosäure-N.

	Angewendete Menge Blut ccm	$^1/_{100}$ n-H_2SO_4 verbraucht ccm	mg% N
Rest-N	0,1	2,29	321
		2,28	319
abzüglich Amino-N	0,5	1,22	34,2
		1,26	35,2
= Harnstoff-N		Mittelwert:	285

entsprechend 611 mg% Harnstoff.
Harnstoff-N = 89% vom Rest-N.

Tabelle VIII. Aufteilung des Gesamt-N im Harn.

1. Destillation Gesamt-N g		2. Destillation Gesamt-N — Harnstoff-N g		3. Destillation NH_3-N g	
15,1	15,4	2,4	2,5	0,7	0,7
6,5	6,5	1,3	1,2	0,3	0,3

Berechnet aus den Ergebnissen der 3 Destillationen.

Gefundene Menge in g			Prozentualer Anteil am Gesamt-N		
Harnstoff	NH_3	N-Rest	Harnstoff	NH_3	N-Rest
27,7	0,8	1,8	84,0	4,6	11,8
11,4	0,4	0,9	81,5	4,6	14,0

Über die zu elektrometrischen Mikrotitrationen geeigneten Büretten.

I. Mitteilung.

Von

J. Mika.

(Eingelangt am 9. Juni 1938.)

Es ist bei den elektrometrischen Titrationen zweifellos vorteilhaft, den Äquivalenzpunkt mit gleich großen Anteilen der Maßflüssigkeit zu bestimmen. Es läßt sich nämlich beweisen, daß bei potentiometrischer Indikation der größte Wert des Differenzquotienten $\frac{\text{Potenzialschritt}}{\text{Maßlösungsschritt}}$ die Lage des Äquivalenzpunktes nur in jenem Falle sicher kennzeichnet, wo die in der Nähe des Äquivalenzpunktes dosierten Tröpfchen der Titrierflüssigkeit praktisch gleich groß sind.[1] Bei konduktometrischer Indikation erleichtert dagegen diese Maßnahme die Auswertung der Messungsergebnisse. Sie ermöglicht auch, die mit der Probe äquivalente Menge der Maßlösung einfach zu berechnen und sichert hiermit ein Resultat, welches den beobachteten Meßpunkten am besten entspricht, also den wahrscheinlichsten Wert besitzt.[2]

Um der erwähnten Bedingung Folge zu leisten, benötigt man für die elektrometrischen Titrationen eine Bürette, mit deren Hilfe man beliebig große, wie gleiche, kleine Lösungsmengen einfach und sicher dosieren, ferner genügend genau bestimmen kann. Bei der Makroarbeit erfüllt man diese Forderungen mit den gewöhnlichen Hahnbüretten leicht und ist daher geneigt, eine speziell für diesen Zweck konstruierte Vorrichtung als eine nicht unbedingt notwendige Bequemlichkeit zu betrachten. Bei den Mikrobestimmungen hingegen liegt die Sache ganz anders. Die Mikroarbeitsweise stellt nämlich Forderungen, die man mittels der bei Farbindikation gebäuchlichen Mikrobüretten nicht befriedigend erfüllen kann. Man benötigt sogar eine verhältnismäßig komplizierte Apparatur, wennman Milligrammquantitäten der zu bestimmenden Substanz mit einer möglichst großen Genauigkeit titrieren will. Die

[1] S. *F. L. Hahn* und *M. Frommer*, Ztschr. physikal. Chem. **127**, 1 (1927).
[2] Vgl. *J. Mika*, Ztschr. analyt. Chem. **98**, 3 (1934); **106**, 248 (1936).

vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit solchen Vorrichtungen, die die exakte elektrometrische Titration einiger Hundertstelmilligramm-Äquivalente ermöglichen.

Die Größe der Reagensschritte ist bei den elektrometrischen Titrationen in erster Linie von der Menge der zu bestimmenden Substanz und von der erwünschten Analysengenauigkeit abhängig. Es ist leicht einzusehen, daß man bei den potentiometrischen Mikrotitrationen höchstens Reagensmengen von 0,1 μval[3] auf einmal dosieren darf, wenn man die erzielte Titrationsgenauigkeit von 0,1% mit einer Interpolation[4] bis auf Zehntelteile des Maßlösungsschrittes sichert. Die zulässige Größe der Reagensschritte ist zwar bei konduktometrischer Indikation größer, jedoch von derselben Größenordnung. Um ein einwandfreies Resultat zu erhalten, müssen dabei die dosierten Reagensmengen mindestens bis auf 2% übereinstimmen.[5]

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Indikationsempfindlichkeit bei den meisten Titrationen mit zunehmender Konzentration der austitrierten Proben schärfer wird. Es wäre somit entschieden vorteilhaft, eine konzentriertere Maßflüssigkeit zu verwenden. Technische Schwierigkeiten verhindern jedoch, die Konzentration der Titrierlösung über eine bestimmte Grenze zu steigern. Die beim Dosieren der gleich großen Maßlösungsanteile sowie die bei der Bestimmung der verbrauchten Titrierflüssigkeitsmenge begangenen Fehler würden nämlich den Vorteil der größeren Indikationsschärfe wieder aufheben. Der günstigste Wirkungswert der Maßflüssigkeit ist somit von der Konstruktion der benützten Bürette abhängig.

Es ist zweifellos, daß die von *A. Benedetti-Pichler*[6] empfohlene *Bürette mit oberem Hahn* die einfachste Konstruktion ist, die die elektrometrische Titration von Mikroproben ermöglicht. Die Bürette besitzt bekanntlich ein senkrechtes Meßrohr, welches oben durch einen Quetschhahn verschlossen ist und unten unmittelbar in eine enge Ausflußkapillare übergeht. Die Maßlösung fließt in einem Strahl oder tropfenweise aus der Bürette, wenn man den Unterdruck der oberhalb der Titrierflüssigkeit befindlichen Luft ganz oder nur teilweise aufhebt. Um das letztere zu erreichen, läßt man durch eine haarfeine Kapillare allmählich Luft in das Büretteninnere treten. Die Abmessungen dieser „Bremskapillare" sind so gewählt, daß sie nur einen so langsamen Druckausgleich zuläßt, daß er

[3] Es wird vorgeschlagen, mit μval den Tausendstelteil des Milligramm-Äquivalentgewichtes, also soviel Mikrogramm des Stoffes zu bezeichnen, als sein Äquivalentgewicht angibt. Es ist also 1 μval = 10^{-3} mval = 10^{-6} val.

[4] S. *F. L. Hahn* und *G. Weiler*, Ztschr. analyt. Chem. **69**, 417 (1926).

[5] Vgl. *J. Mika*, Mitt. d. berg- u. hüttenmänn. Abt. a. d. Kgl. ung. Palatin-Joseph-Universität f. technische u. Wirtschaftswissenschaften 8, 259 (1936).

[6] *A. Benedetti-Pichler*, Ztschr. analyt. Chem. **73**, 200 (1928).

bloß den Austritt eines einzigen Maßlösungströpfchens ermöglicht, wenn man den Quetschhahn etwa eine Sekunde lang lüftet.

Es geht schon aus dieser kurzen Beschreibung deutlich hervor, daß die Dosierung kleiner Maßlösungsmengen beim Gebrauch der Bürette mit oberem Hahn äußerst einfach und mit billigen Hilfsmitteln durchführbar ist. Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, stimmen dabei die Größen der nacheinander abfallenden Tröpfchen bis auf einen mittleren Fehler von 1% überein.

Tabelle I.

Ausflußkapillare entfettet		Bürettenspitze paraffiniert	
Gewicht der einzelnen Tröpfchen mg	Abweichung vom Mittelwert %	Gewicht der einzelnen Tröpfchen mg	Abweichung vom Mittelwert %
8,32	— 1,19	8,42	— 1,86
8,36	— 0,71	8,49	— 1,05
8,43	0,12	8,64	0,70
8,46	0,48	8,62	0,47
8,44	0,24	8,61	0,35
8,39	— 0,36	8,49	— 1,05
8,30	— 1,43	8,69	1,28
8,42	0,00	8,54	— 0,47
8,48	0,71	8,51	— 0,82
8,51	1,07	8,63	0,58
8,56	1,66	8,70	1,40
8,32	— 1,19	8,65	0,82
Mittelwert: 8,4	Mittlerer Fehler der Einzelmessungen: 0,96	Mittelwert: 8,6	Mittlerer Fehler der Einzelmessungen: 1,05

Die obige ausgezeichnete Übereinstimmung besitzt nur eine beschränkte Gültigkeit: die Volumina erscheinen nur bei Beobachtung einer kleineren Anzahl der unmittelbar nacheinander entnommenen Tropfen gleich groß. Die Menge der dosierten Flüssigkeitsanteile verändert sich nämlich in Wirklichkeit mit dem Bürettenstand allmählich. Wie aus Tabelle II hervorgeht, ist diese Abweichung auch bei derselben Bürettenfüllung so groß, daß man diesen unvorteilhaften Umstand bei den Titrationen unbedingt zu berücksichtigen hat. Es empfiehlt sich daher, bei jeder Bestimmung den Bürettenstand etwa nach jedem zehnten Maßlösungsschritt zu beobachten, damit man bei der Bestimmung des Äquivalenzpunktes stets die entsprechende Größe berücksichtigen kann. Bei potentiometrischer Indikation vermeidet man so jede Ungenauigkeit verhältnismäßig einfach. Bei Leitfähigkeitstitrationen können aber dennoch leicht Schwierigkeiten entstehen.

Tabelle II.

Bei einer Flüssigkeitshöhe von 50 cm			Bei einer Flüssigkeitshöhe von 20 cm		
Anzahl der gewogenen Tropfen	Gesamtgewicht der Tropfen mg	Mittleres Gewicht der einzelnen Tropfen mg	Anzahl der gewogenen Tropfen	Gesamtgewicht der Tropfen mg	Mittleres Gewicht der einzelnen Tropfen mg
10	58,4	5,84	15	107,7	7,18
11	65,1	5,91	10	70,9	7,09
11	65,5	5,95	10	71,5	7,15
	im Mittel:	5,90		im Mittel:	7,12

Unterschied: 1,2 mg bzw. 20%.

Es verursacht eine weitere Schwierigkeit, die Menge der verbrauchten Maßflüssigkeit genau zu bestimmen, bzw. den Benetzungsfehler zu vermeiden. Die aus einem senkrechten Meßrohr ausfließende Lösungsmenge ist nämlich von der Ausflußgeschwindigkeit abhängig. Die in Tabelle III zusammengefaßten Versuchsdaten beweisen deutlich, daß ein zu berücksichtigender Unterschied entsteht, je nachdem die Maßflüssigkeit in einem Strahle oder nur tropfenweise aus der Bürette fließt. Um einen Fehler zu vermeiden, muß man daher die Probe auch in jenem Falle tropfenweise mit der Maßflüssigkeit versetzen, wo man den Verlauf der Titrationskurve nur in der Nähe des Äquivalenzpunktes bestimmt. Dies verursacht natürlich einen unerwünschten Zeitverlust.

Tabelle III.

Ausflußzeit min	Größte Geschwindigkeit der Meniskusbewegung mm/sec	Ausgeflossene Wassermenge	
		Einzelmessungen g	Mittelwert g
5	4	6,4667	
5	4	6,4640	
5	4	6,4692	
5	4	6,4685	6,467
35	0,3	6,4765	
35	0,3	6,4750	
35	0,3	6,4766	6,476

Unterschied: 0,009 g
bzw. 0,14%

Bei den obigen Versuchen kam ein Meßrohr mit 4 mm lichter Weite zur Verwendung. Es wurde vor dem Gebrauch mit Permanganatschwefelsäure gründlich entfettet und sodann mit angesäuerter Ferrosulfatlösung und nachher mit Wasser sorgfältig ausgespült. Ein dünnwandiger Kolben von etwa 100 ml Volumen mit eingeschliffenem Glasstopfen diente als Wägegefäß. Das Ausflußrohr der Bürette trug einen doppeltdurchbohrten Gummistopfen. Eine der Bohrungen war mit einem zur Kapillare ausgezogenen Glasrohr verschlossen, in der anderen befand sich die Bürette. Der Kolben wurde an diesen Stopfen luftdicht angeschlossen, während man die Bürette entleerte. Es wurde so verhindert, daß durch Verdunsten ein Wasserverlust entsteht. Die

Bürette war während des Versuches in einem Zimmer mit praktisch konstanter Lufttemperatur aufgestellt. Die Temperaturkonstanz wurde zeitweise mit Hilfe eines in der Bürettennähe aufgehängten Thermometers kontrolliert.

Eine gleiche Sorgfalt wurde auch bei den anderen, vorher besprochenen Versuchen angewendet.

Man darf weiters auch jenen Umstand nicht unberücksichtigt lassen, daß man bei der Bürette mit oberem Hahn den Ausfluß der Maßlösung nicht unterbrechen kann, wenn man eine größere Flüssigkeitsmenge unvorsichtig entnommen hat. Man muß dann abwarten, bis in der Bürette ein Unterdruck entsteht, welcher es verhindert, daß weitere Flüssigkeitströpfchen aus der Bürette austreten. Rechnet man den erörterten Mängeln noch zu, daß die dosierten Tröpfchen verhältnismäßig groß sind und daher höchstens eine etwa 0,01 bis 0,02 n-Maßflüssigkeit für die exakten elektrometrischen Mikrotitrationen verwendbar ist, so wird man es gewiß nicht unbegründet finden, wenn der Gebrauch der Bürette mit oberem Hahn nicht empfehlenswert erscheint.

Eine andere zur elektrometrischen Mikrotitration geeignete Bürette ist die von *R. Flatt* beschriebene Konstruktion.[7] Die senkrechte Meßkapillare kommuniziert bei dieser Bürette unten mit einem parallel verlaufenden, breiteren Glasrohr. Die Maßflüssigkeit ist über Quecksilber geschichtet. Läßt man in das weitere Rohr, in das „Niveaurohr", Quecksilber fließen, so drängt dieses die Titrierlösung aus der Bürette. Sie tröpfelt oben durch die U-förmig gebogene Ausflußkapillare aus. Um die entnommene Lösungsmenge zu bestimmen, beobachtet man die Änderung des Quecksilbermeniskus in der Meßkapillare.

Es wird nachstehend bewiesen, daß diese *Bürette mit Niveaurohr* zur einfachen und sicheren Dosierung und Messung von gleichen, sehr kleinen Lösungsmengen wie auch von beliebigen größeren geeignet ist, wenn man sie mit einigen kleinen konstruktiven Änderungen und mit einfachen Hilfsvorrichtungen versieht.

Der Niveauunterschied des in den beiden Schenkeln der Bürette befindlichen Quecksilbers ändert sich mit dem Bürettenstand. Man kann aber einfach berechnen, daß trotz dieses Umstandes gleiche Quecksilbermengen gleich große Lösungsvolumina zum Austritt bringen. Bezeichnet man die Höhe der Quecksilbersäule in dem breiteren Bürettenschenkel mit h, die der in der Kapillare befindlichen Säule mit h_1, die der wäßrigen Lösung mit h_2, so ist beim Gleichgewicht

$$h = h_1 + \frac{h_2}{13{,}5} \pm w, \qquad (1)$$

wenn w den Widerstand der Ausflußkapillare bezeichnet. Läßt man in den breiteren Schenkel v ccm Quecksilber fließen, so steigen die Queck-

[7] *R. Flatt*, Helv. chim. Acta **17**, 1513 (1934).

silbermenisken in den beiden Röhren und ein Lösungsvolumen von v_1 ccm wird aus der Kapillare gedrückt. Besitzen die beiden Bürettenschenkel eine lichte Weite von d bzw. d_1 cm, so wird der Ruhezustand erreicht, wenn

$$h + \frac{4(v - v_1)}{d^2\pi} = h_1 + \frac{4v_1}{d_1^2\pi} + \frac{1}{13{,}5}\left(h_2 - \frac{4v_1}{d_1^2\pi}\right) \pm w.$$

Man kann hieraus mit Berücksichtigung der Gleichung (1) berechnen, daß

$$\frac{v - v_1}{d^2} = \frac{v_1}{d_1^2}\left(1 - \frac{1}{13{,}5}\right),$$

bzw.

$$v_1 = \frac{v}{1 + 0{,}9\left(\frac{d}{d_1}\right)^2}. \qquad (2)$$

Wie es ersichtlich, ist das Volumen der aus der Bürette gedrückten Maßflüssigkeit von dem Verhältnis der beiden Rohrdurchmesser und vom Volumen des dosierten Quecksilbers abhängig. Es fließt also stets die gleiche Lösungsmenge aus, wenn man dafür sorgt, daß gleiche Quecksilbermengen in das Niveaurohr gelangen.

Um das Quecksilber zu dosieren, wurde bei der ursprünglichen Bürettenkonstruktion ein graduierter Hahntrichter benützt. Es ist leicht einzusehen, daß diese einfache Vorrichtung ungeeignet ist, wenn es nötig ist, gleiche, kleine Quecksilbermengen in die Bürette fließen zu lassen. Man kann dagegen diese Aufgabe sicher und bequem lösen, wenn man einen Zweiweghahn verwendet, dessen alleinstehender Schenkel zugeschmolzen ist und einer der beiden anderen Schenkel mit dem höher gelegenen Quecksilbervorratsgefäß in Verbindung steht (s. Abb. 1, S. 121). Um das Quecksilber zu dosieren, bringt man das Küken in die Stellung, bei welcher das zugeschmolzene Rohr mit dem Vorratsgefäß kommuniziert. Das Quecksilber erfüllt hierbei teilweise den Hohlraum. Dreht man nun den Hahn um, so drückt die zusammengepreßte Luft das Quecksilber durch den freien Schenkel aus. Die in Tabelle IV zusammengefaßten Versuchsergebnisse beweisen, daß diese einfache Vorrichtung es ermöglicht, Quecksilbermengen mit einer mittleren Genauigkeit von etwa 1% durch eine Umdrehung des Hahnes zu dosieren.

Die Menge des mittels der beschriebenen Vorrichtung dosierten Quecksilbers ist vom nützlichen Volumen des Hahnes, also von der Summe der Volumina des zugeschmolzenen Rohres und der Hahnbohrung, ferner vom Niveauunterschied des Quecksilbers abhängig. Das Volumen des dosierten Quecksilbers muß gemäß der Gleichung (2) mit den Abmessungen der Bürette im Einklang stehen, wenn man bestimmte Maßlösungsmengen aus der Bürette entnehmen will. Es ist theoretisch die Möglichkeit vorhanden, die Größe der letzteren beliebig zu verkleinern. Es steht aber einem solchen Bestreben im Wege, daß man in der Wirklichkeit weder

das Durchmesserverhältnis der Bürettenschenkel beliebig steigern, noch die Menge des dosierten Quecksilbers über eine bestimmte Grenze verkleinern kann. Etwa 0,001 ml ist erfahrungsgemäß jenes Volumen, das mittels der Bürette mit Niveaurohr noch dosiert werden kann. Ist die Versuchsanordnung entsprechend konstruiert, so kann man folglich in vorteilhafter Weise auch zu den exakten elektrometrischen Mikrotitrationen eine etwa 0,1 bis 0,2 n-Maßflüssigkeit verwenden.

Tabelle IV.

Dreiweghahn mit einem nützlichen Volumen von etwa 0,7 ccm			Dreiweghahn mit einem nützlichen Volumen von etwa 1,5 ccm		
Gewicht des dosierten Quecksilbers g	Abweichung vom Mittelwert		Gewicht des dosierten Quecksilbers g	Abweichung vom Mittelwert	
	g	%		g	%
3,80	0,02	0,5	8,35	0,05	0,6
3,75	— 0,03	— 0,8	8,28	— 0,02	— 0,2
3,79	0,01	0,3	8,50	0,20	2,4
3,74	— 0,04	— 1,0	8,16	— 0,14	— 1,7
3,85	0,07	1,8	8,33	0,03	0,4
3,73	— 0,05	— 1,3	8,24	— 0,06	— 0,7
3,73	— 0,05	— 1,3	8,32	0,02	0,2
3,77	— 0,01	— 0,3	8,26	— 0,04	— 0,5
3,91	0,13	3,4	8,26	— 0,04	— 0,5
3,72	— 0,06	— 1,6			
3,82	0,04	1,0			
3,74	— 0,04	— 1,0			
Mittelwert: 3,78	Mittlerer Fehler der Einzelmessungen: 0,06	1,5	Mittelwert: 8,30	Mittlerer Fehler der Einzelmessungen: 0,09	1,1

Es ist zweckdienlich, wenn die Bürette eine Meßkapillare mit lichter Weite von 1,0 mm und ein Niveaurohr mit 18 mm innerem Durchmesser besitzt. Es läßt sich mit Hilfe der Gleichung (2) berechnen, daß man unter solchen Umständen etwa 0,29 ccm, also 3,9 g Quecksilber zu dosieren hat, um 0,001 ml Maßflüssigkeit aus der Bürette zu drücken. Man erreicht dies, wenn das nützliche Volumen des Dreiweghahnes etwa 0,7 ccm beträgt und die Quecksilberoberfläche im Vorratsgefäß ungefähr 50 cm über der im gefüllten Hahn liegt.

Verwendet man eine Meßkapillare mit oben angegebenem Durchmesser, so entspricht etwa 1,3 mm Länge einer Flüssigkeitsmenge von 0,001 ml. Man kann also den Maßlösungsverbrauch mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,0001 ml ablesen, wenn man die Bürette mit einer 0,001 ml-Teilung versieht. Versuche, feinere Kapillaren zu verwenden und die Bürette auf diese Weise zur Arbeit mit noch kleineren Flüssigkeitsmengen

geeignet zu machen, scheiterten, weil der Quecksilberfaden bei Füllung solcher Büretten leicht abreißt.[8] Es empfiehlt sich auch nicht, ein engeres Niveaurohr zu gebrauchen. Es ist nämlich kein Zufall, daß der mittlere relative Fehler der in Tabelle IV mitgeteilten Messungen bei der Benützung des Dreiweghahnes mit kleinerem nützlichem Volumen größer ist. Es bleibt im Hahn immer etwas Quecksilber zurück, dessen jeweilige Größe die Genauigkeit der Dosierung um so stärker beeinträchtigt, je kleiner die dosierten Quecksilbermengen sind. Die Versuchsergebnisse in Tabelle IV beweisen dies deutlich.

Tabelle V.

Die Änderung der Skalenablesung mm	Abweichung vom Mittelwert %	Temperatur der Luft °C
12,7	2,4	20,50
12,3	— 0,8	20,50
12,0	— 3,2	20,40
12,6	1,6	20,55
12,2	— 1,6	20,60
12,6	1,6	20,55
12,5	0,8	20,55
12,5	0,8	20,52
12,5	0,8	20,55
12,7	2,4	20,55
12,5	0,8	20,55
12,2	— 1,6	20,48
Mittelwert: 12,4	Mittlerer Fehler der Einzelmessungen: 1,8	

Es genügt natürlich nicht, nur die Genauigkeit der Quecksilberdosierung zu bestimmen. Es ist wichtiger, die Übereinstimmung der ausgedrückten Maßlösungströpfchen zu kennen. Die Größe der letzteren zu bestimmen, verursacht aber ernste Schwierigkeiten. Sie bleiben an der Ausflußkapillare haften. Wollte man versuchen, die Menge dieser Bruchtröpfchen in solcher Weise zu messen, daß man sie auf die Wandung des Wägegefäßchens abgestreift wägt, so hätte man nicht die Gewißheit, daß die Abweichungen wirklich durch die Dosierung entstanden sind. Man muß unbedingt eine Methode verwenden, welche diese bedeutende Fehlerquelle vermeidet. Ein analytisches Verfahren wäre dabei nicht nur umständlich, sondern man müßte eine hochkonzentrierte Lösung benützen, um ein verläßliches Resultat zu gewinnen, da es sich nur um 0,001 ml Lösung handelt! Eine kolorimetrische, potentiometrische oder konduktometrische Methode wäre dagegen nicht genügend genau. Es gelang trotzdem, das Problem nach einigen Mißerfolgen verhältnismäßig einfach zu lösen. Man benötigt hierzu eine mit Millimeterteilung versehene, etwa 60 cm lange Glaskapillare mit etwa 0,3 bis 0,4 mm lichter Weite, von welcher ein Ende nach unten, das andere dagegen nach oben gebogen ist und eine ungefähr 25 mm lange Erweiterung von etwa 5 mm lichter Weite besitzt. Man verbindet den erweiterten Teil der Kapillare mit der Bürettenspitze in solcher Weise dicht und starr, daß keine Luftblasen in der mit

[8] Vgl. *R. Flatt*, a. a. O.

Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Bürette und Kapillare zurückbleiben. Saugt man nun in den in waagrechter Stellung befindlichen, kalibrierten Teil der Kapillare eine Luftblase von etwa 10 mm Länge ein, so gewinnt man ein Hilfsmittel, das die Änderungen des Bürettenstandes vergrößert anzeigt.

Die in der vorher geschilderten Weise gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle V zusammengestellt. Es ist zu erkennen, daß die Wassermengen, die durch das mittels des Dreiweghahnes dosierte Quecksilber aus der Bürette gedrückt werden, mit hinreichender Genauigkeit übereinstimmen.

Die ganze Apparatur wurde vor den Versuchen gründlich gereinigt und in der vorher beschriebenen Weise gut entfettet. Es kam destilliertes Quecksilber und in einer Glasapparatur hergestelltes destilliertes Wasser zur Verwendung. Die Teilung der Kapillare wurde vor dem Gebrauch nachgeeicht. Dies geschah mit Hilfe eines kurzen Quecksilberfadens, der in der getrockneten Kapillare verschoben und dessen Länge in den verschiedenen Lagen bestimmt wurde.[9] Die Teilung bzw. die lichte Weite der Kapillare wurde dabei praktisch völlig gleichmäßig gefunden.

Die Aufgabe, die Bürette mit der kalibrierten Kapillare zu verbinden, verursachte zuerst Schwierigkeiten. Um einwandfreie Resultate zu erhalten, ist es nämlich erforderlich, daß die Verbindung nicht nur das Hinaussickern des aus der Bürette gedrückten Wassers vollkommen verhindert, sondern daß sie während des Versuches auch nicht die geringste Formänderung erleidet. Es ist natürlich dabei noch erwünscht, daß man sie, ohne die Apparatur zu beschädigen, auseinandernehmen kann, wenn die Untersuchung beendet ist. Die Erfahrung zeigt, daß diese Forderungen einfach erfüllt werden, wenn man, wie folgt, verfährt: Man befestigt die graduierte Kapillare an dem die Bürette haltenden Gestell in solcher Weise, daß die Bürettenspitze fast bis zum Boden des erweiterten Teiles der Kapillare reicht und dabei das mit Teilung versehene Rohrstück sich in waagrechter Stellung befindet. Man füllt die Erweiterung mit Wasser und verschließt das andere Ende der Kapillare mit einem Stück Gummischlauch und einem Quetschhahn, wenn die Kapillare ganz voll ist und das Wasser in der Erweiterung etwa 15 mm hoch steht. (Man beachte, daß die Ausflußkapillare der Bürette vollkommen mit Wasser gefüllt ist!) Man schichtet nun auf das Wasser einige Tröpfchen Paraffinöl und trocknet die freie Wandung der Erweiterung und der Ausflußkapillare vollkommen. Es wird dann auf die Oberfläche des Paraffinöls vorsichtig ein geschmolzener Kitt getröpfelt, welcher aus 5 Teilen Kolophonium, 5 Teilen Gummiabfällen und 1 Teil Bienenwachs besteht. Ist der erweiterte Teil des Kapillarrohres bis zur Mündung luftblasenfrei gefüllt, so läßt man den Kitt erstarren und trägt nur darnach weitere Mengen so auf, daß er einen Klumpen bildet, welcher die Außenwandung der Ausflußkapillare sowie die des Kapillarrohres etwa 1 cm hoch bedeckt. Will man diese dichte, nichtelastische Verbindung auseinandernehmen, so genügt es, den Kittklumpen mit Hilfe eines erwärmten Messers zu entfernen und die Verbindungsstelle mit der leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners vorsichtig zu erwärmen. Der Kitt schmilzt schon bei niedriger Temperatur.

[9] Vgl. *F. Kohlrausch*, Praktische Physik. 17. Aufl., Leipzig u. Berlin. 1935. S. 61.

Um einwandfreie Resultate zu sichern, war es im Laufe der Messung erforderlich, zu beachten, daß die Temperatur keine wesentlichen Änderungen erlitt. Die vorkommenden Temperaturschwankungen wurden mit Hilfe eines in der unmittelbaren Nähe der Bürette aufgehängten, in $^1/_{10}$° C geteilten Thermometers festgestellt.

Die enge Kapillare leistet der Flüssigkeitsbewegung einen verhältnismäßig großen Widerstand, so daß ein Quecksilberniveauunterschied von mehreren Zentimetern erforderlich ist, um die Luftblase in der Kapillare zu verschieben. Die ersten Änderungen sind wesentlich kleiner als die späteren. Diese blieben natürlich unberücksichtigt. Der Meniskusstand wurde etwa nach der zehnten Änderung erstmalig abgelesen. Es bedarf keiner weiteren Erklärung, daß die Ergebnisse nur in jenem Falle einwandfrei sind, wo sich der kapillare Widerstand im Laufe der Bestimmung nicht ändert. Um dies zu erreichen, wurde Sorge getragen, daß die Kapillare bis auf eine etwa 10 mm lange, als Marke benützte Luftblase vollkommen mit Wasser gefüllt war und daß ihr freies Ende ständig gleich tief ins Wasser reichte.

Die Meniskusbewegung kam nur allmählich, etwa 3 Minuten nach der Dosierung des Quecksilbers, zum Stillstand. Die Ablesungen erfolgten sicherheitshalber stets genau nach Ablauf von 5 Minuten.

Um den parallaktischen und den Ablesefehler zu vermeiden, wurde eine Ablesevorrichtung mit Noniusteilung verwendet.[10] Diese ist aus einem nichtentwickelten, aber fixierten Photofilm hergestellt. Man zeichnet mit Tusche auf die trockene Gelatineschicht in solcher Weise 20 parallele, kurze Striche, daß der Abstand beliebiger 10 Linien mit der Länge von 9 Teilungen an dem Meßrohr gleich ist. Es ist vorteilhaft, wenn der erste und jeder fünfte Teilstrich etwas länger sind, bzw. wenn man die mittlere, also zehnte Linie quer durch den ganzen Film zieht. Die gezeichnete Teilung wird zum Schutz mit Zellonlack überzogen und zum möglichst schmalen Streifen ausgeschnitten. Der Filmstreifen wird in solcher Weise um die Bürette gelegt, bzw. mit einer Schraubenklemme befestigt, daß die beiden Enden des langen Striches sich decken und daß der Nonius in jeder Stellung fixiert, aber doch leicht verschiebbar ist. Es ist bequem, wenn eine kleine Milchglasplatte an der Schraubenklemme so befestigt ist, daß sie sich etwa 2 cm hinter der Bürette befindet. Der Gebrauch der in solcher Weise hergestellten Ablesevorrichtung ist sehr einfach: Man stellt nur die durch die verlängerte mittlere Teilung gebildete „Kreismarke" auf den tiefsten Punkt des äußerst scharf auf hellem Grunde schwarz erscheinenden Meniskus ein. Die beiden Noniusskalen ermöglichen dann auch bei einer höchsten wie bei einer tiefsten Stellung der Flüssigkeitssäule die fehlerfreie Ablesung des Meniskusstandes.

Es bedarf keiner weiteren Erklärung, daß das Quecksilber die Maßflüssigkeit nicht vollkommen aus dem Meßrohr drückt, es bleibt immer etwas an der Wandung haften. Es erscheint folglich verfehlt, die trockene Bürette einfach mit Quecksilber auszuwägen.[11] Um die Größe der so begangenen Fehler zu erfahren, bzw. um zu beurteilen, ob diese Methode tatsächlich unerläßlich ist, wurde das Volumen der trockenen Meßkapillare durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt, ferner das durch

[10] Vgl. auch *F. Friedrichs*, Angew. Chem. **29**, 343 (1916). — *A. J. Schattenstein*, Ztschr. analyt. Chem. **88**, 435 (1932). — *E. Migray*, Magyarchem. folyóira **38**, 83 (1932) usw.

[11] Vgl. *R. Flatt*, a. a. O.

Quecksilber aus der Kapillare gedrückte Wasser gewogen und so dessen Volumen berechnet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle VI zusammengefaßt. Es geht deutlich hervor, daß etwa 0,2% des in der Meßkapillare befindlichen Wassers durch das Quecksilber nicht herausgedrückt werden. Die Eichung der Meßkapillare durch Auswägen mit Quecksilber ist daher höchstens nur dann zulässig, wenn man zu elektrometrischen Titrationen stets Maßflüssigkeiten verwendet, deren Wirkungsgehalt mit Hilfe ein und derselben Bürette bestimmt worden ist. Es ist aber prinzipiell vorzuziehen, die Bürette in gleicher Weise zu kalibrieren, wie sie bei den Bestimmungen benützt wird!

Es ist ferner von Bedeutung festzustellen, in welchem Maße die Größe der Benetzung von der Geschwindigkeit der Meniskusbewegung abhängig ist, bzw. ob die Änderungen der letzteren die Meßgenauigkeit gefährden.

In dieser Frage läßt schon die Beobachtung wichtige Schlüsse zu; so zeigt sich, daß bei rascher Meniskusbewegung kleine Lösungströpfchen an der Wandung der Meßkapillare zurückbleiben, die zuerst hinaufsickern, bald aber, größere Tropfen bildend, haften bleiben. Es ist verständlich, daß unter solchen Umständen aus der Niveauänderung des Quecksilbers nur mit einer recht beschränkten Genauigkeit auf die Menge der ausgedrückten Maßflüssigkeit geschlossen werden kann. Es ist also entschieden zu vermeiden, die Maßlösung allzu rasch aus der Bürette zu drücken. Um dies sicher zu erreichen, ist es erforderlich, daß die Ausflußkapillare der Bürette einen so hohen Widerstand besitzt, daß er den zu raschen Ausfluß der Maßlösung hindert. Man hat aber auch dafür zu sorgen, daß sich das Quecksilber in dem Niveaurohr nicht staut, damit man die Dosierung der Maßflüssigkeit, wann immer, augenblicklich unterbrechen kann. Man erreicht dies leicht, wenn man sorgt, daß das Quecksilber durch ein mit Hahn versehenes, zu einer feinen Kapillare ausgezogenes Glasrohr aus dem Vorratsgefäß ins Niveaurohr fließt. Die Abmessungen dieser Kapillare müssen sich natürlich nach dem Widerstand der Bürettenspitze, bzw. nach der zulässigen Ausflußgeschwindigkeit der Maßlösung richten. Die Geschwindigkeit der Meniskusbewegung kann dabei erfahrungsgemäß etwa 2 mm/sec betragen.

Es ist bei der Bürette mit Niveaurohr sehr vorteilhaft, daß kein Benetzungsfehler entsteht, wenn die Geschwindigkeit, mit welcher die Bürette entleert wird, bei den Titrationen wesentlich anders ist als die, bei der die Eichung der Meßkapillare erfolgt ist. Es geht aus Tabelle VI hervor, daß sogar bei sehr lange dauernden Titrationen praktisch kein Fehler entsteht.

Die in Tabelle VI zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen schon an und für sich eine gute Übereinstimmung. Bedenkt man aber, daß man die Streuung teilweise auf den Umstand zurückführen kann, daß es unmöglich ist, die an der Ausflußkapillare haftenden Tröpfchen vollkommen

abzustreifen, so erscheint es recht wahrscheinlich, daß die Bürette die Bestimmung der verbrauchten Maßlösungsmenge mit einer 0,1% übertreffenden Genauigkeit ermöglicht, wenn man die Bürettenspitze in die titrierte Probe tauchen läßt.

Tabelle VI.

Ausflußzeit min	Gewogene Menge des Wassers g	Gewogene Menge des Quecksilbers g	Temperatur °C	Berechnetes Volumen Einzelmessungen ml	Berechnetes Volumen Mittelwert ml	Abweichung vom Mittelwert ml	Abweichung vom Mittelwert %
		2,623	20,1	0,1937		0,0000	0,00
		2,625	20,2	0,1938		0,0001	0,05
		2,627	20,2	0,1939		0,0002	0,10
		2,615	20,2	0,1931		— 0,0006	— 0,31
		2,625	20,2	0,1938	0,1937	0,0001	0,05
				Mittlerer Fehler der Einzelmessungen:		0,0003	0,17
8	0,1929		18,9	0,1934		0,0001	0,05
9	0,1928		19,0	0,1933		0,0000	0,00
9	0,1930		19,4	0,1935		0,0002	0,10
8	0,1924		19,1	0,1929		— 0,0004	— 0,21
8	0,1927		19,1	0,1932	0,1933	— 0,0001	— 0,05
				Mittlerer Fehler der Einzelmessungen:		0,0002	0,12
120	0,1927		17,9	0,1931		0,0001	0,05
120	0,1923		17,5	0,1928		— 0,0002	— 0,10
160	0,1931		18,0	0,1935		0,0005	0,26
300	0,1920		18,1	0,1924	0,1930	— 0,0006	— 0,31
				Mittlerer Fehler der Einzelmessungen:		0,0005	0,24

Die Versuche, auf Grund deren die Tabelle VI zusammengestellt ist, wurden mit aller bisher schon beschriebenen Sorgfalt durchgeführt. Hier sei nur erwähnt, daß als Aufnahmegefäße für das aus der Bürette gedrückte Wasser kurze, einseitig zugeschmolzene, mit eingeschliffenem Stopfen versehene Glasrohre dienten, die mit einem kurzen, zu haarfeiner Kapillare ausgezogenen Ansatzrohr versehen waren. Um zu verhindern, daß während des Versuches ein Verlust an Wasser entstehe, wurde das Gefäßchen mittels eines sauberen Gummistopfens an die Ausflußkapillare der Bürette luftdicht angeschlossen. Das zur Kapillare ausgezogene Ansatzrohr sicherte dabei den Druckausgleich. Ein gleiches, teilweise mit Wasser gefülltes Gefäßchen diente bei den Wägungen als Gegengewicht, damit auch bei den langdauernden Versuchen durch Verdunsten usw. kein Fehler hervorgerufen wurde.

Die Bestimmung des Bürettenstandes geschah mit Hilfe einer Ablesclupe, die im folgenden noch eingehend beschrieben wird.

Die Genauigkeit der Einzelwägungen betrug ± 0,05 mg. Die Ergebnisse wurden mit Berücksichtigung der Temperatur und des Luftauftriebes in wahre Milliliter umgerechnet.

Es ist beim Gebrauch der Bürette mit Niveaurohr oft nachteilig, daß die Maßflüssigkeit mit Quecksilber in Berührung gelangt. Die Titrierlösung zersetzt sich nämlich, wenn sie Ionen enthält, die mit den Ionen des Quecksilbers eine unlösliche Verbindung bilden, oder wenn sie einem im Vergleich zum Quecksilber edleren Metalle angehören. Bei oxydierenden bzw. reduzierenden Reagenzien ist ebenfalls zu erwägen, ob das als Sperrflüssigkeit benützte Quecksilber die Genauigkeit der Bestimmung nicht gefährde. Die empfohlene Abhilfe, die Maßflüssigkeit mittels einer in das Meßrohr geschichteten Luftblase von dem Quecksilber zu trennen, ist nur eine scheinbare Lösung des Problems. Die Luftblase hebt die Benetzung nicht auf. Wie bewiesen wurde, bleiben etwa 0,2% der in der Meßkapillare befindlichen Lösung an der Wandung haften, wenn die Maßflüssigkeit ausgedrückt wird. Diese Lösungsmenge gelangt dann auf einer verhältnismäßig sehr großen Oberfläche mit dem Quecksilber in Berührung. Tritt dabei eine Reaktion ein, so wird die aufs neue in die Bürette gesaugte Maßflüssigkeit durch die vorher zurückgebliebene, zersetzte Lösung verdünnt und es entsteht ein positiver Fehler.

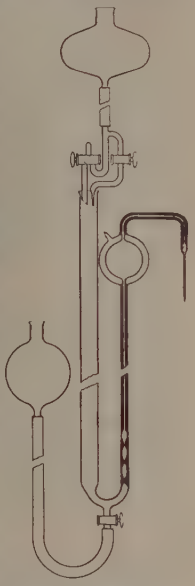


Abb. 1. Mikrobürette mit Niveaurohr.

Es ist unmöglich, den vorher beschriebenen Fehler bei der Bürette mit Niveaurohr vollkommen zu vermeiden. Man kann aber bei zweckdienlicher Konstruktion leicht bewirken, daß die so begangene Ungenauigkeit auch nach mehrmaliger Entleerung der Meßkapillare praktisch vernachlässigbar ist. Man erreicht dies einfach, wenn man dafür sorgt, daß der Gesamtinhalt der Bürette an Maßflüssigkeit im Vergleich zum Volumen der die Wandung der Meßkapillare benetzenden Lösung groß ist, also wenn man die Bürette oberhalb der Meßkapillare mit einer verhältnismäßig großen Ausbauchung versieht. Eine solche Konstruktion besitzt aber den Nachteil, daß sich die Bürette wie ein Dilatometer verhält; kleinste, an und für sich unbedeutende Temperaturschwankungen sind imstande, die Bürettenablesung fehlerhaft zu verändern oder etwas Maßlösung zu spontanem Ausfluß bringen. Zur Abhilfe umgibt man die Ausbauchung mit einem Schutzmantel und läßt den so entstandenen Hohlraum evakuieren.

Die mit Berücksichtigung der obigen Darlegungen entworfene, zu elektrometrischen Mikrotitrationen geeignete Bürettenanordnung ist in Abb. 1 dargestellt. Die Meßkapillare besitzt eine lichte Weite von 1,0 mm und ist mit einer Teilung von 0,001 ml versehen. Der graduierte

Teil hat ein Volumen von 0,2 ml, die drei Erweiterungen besitzen zwischen den an die nicht erweiterten Teile der Kapillare angebrachten Kreismarken je 0,1 ml Volumen. Man kann also insgesamt 0,5 ml Maßflüssigkeit dosieren und dennoch ist die Bürette nicht allzu lang noch unhandlich. Der Durchmesser der oberhalb der Meßkapillare befindlichen Ausbauchung beträgt etwa 2 cm, der des Schutzmantels ungefähr 4 cm. Die volle Bürette enthält folglich etwa 35 ml Maßlösung, demnach eine Lösungsmenge, von der höchstens 0,002% mit dem Quecksilber in intensive Berührung gelangen. Um die Ausflußkapillare herzustellen, wird das dickwandige Rohr zuerst zu einer kleinen Kugel aufgeblasen und diese zur Kapillare ausgezogen. Die Spitze wird nachher so hergestellt, daß man die ausgezogene Kapillare in der Sparflamme des Bunsenbrenners erhitzt und neuerdings verjüngt, bis sie einen Durchmesser von einigen Zehntelmillimetern erhält. Die richtige Ausflußspitze soll einen Widerstand besitzen, der höchstens eine Meniskusbewegung von 2 mm/sec zuläßt. Die lichte Weite des Niveaurohres beträgt 18 mm. Es soll etwa um 5 cm länger sein als der kapillare Schenkel, damit man die Bürette vollständig mit Quecksilber füllen kann. Unten, d. i. an der tiefsten Stelle der Bürette, ist ein mit Hahn versehenes Ansatzrohr angebracht, welches mittels eines starkwandigen Gummischlauches mit einem Niveaugefäß von 200 ccm Volumen in Verbindung steht. Diese Modifikation der ursprünglichen Konstruktion erleichtert die Handhabung der Bürette wesentlich. Um die Bürette zu befestigen, empfiehlt es sich, sie oben zwischen entsprechend gewölbte, mit Filz überzogene Bandeisen zu spannen, unten in Gips einzubetten und die beiden Kontaktstellen mit einem in der Mitte mit einem Stift versehenen Quadrateisen zu verbinden. Man kann dann mit Hilfe dieses Stiftes die Bürette an einem langen, massiven Stativ leicht befestigen.

Es ist zweckmäßig, wenn die Vorrichtung zur Dosierung des Quecksilbers am selben Stativ befestigt ist wie die Bürette. Das Vorratsgefäß soll einen Inhalt von etwa 250 ccm besitzen und möglichst breit sein, damit sich der Niveauunterschied des Quecksilbers im Laufe der Titration nicht wesentlich ändert. Man hat ihn so einzustellen, daß eine volle Umdrehung des linken Hahnes die Dosierung von genau 0,001 ml Maßflüssigkeit zur Folge hat. Das nützliche Volumen des Dreiweghahnes beträgt dabei 0,7 ccm.

Die Handhabung der Bürette ist sehr einfach und bequem. Um die Bürette mit Maßflüssigkeit zu füllen, wird sie zuerst mit Hilfe des Niveaugefäßes vollständig mit Quecksilber gefüllt. Man läßt dann die Ausflußkapillare in einen kleinen, mit der betreffenden Maßlösung gefüllten Becher reichen und bringt ein Tröpfchen Quecksilber zum Ausfluß. Die Titrierlösung wird sodann durch Senkung des Niveaugefäßes so weit in die Bürette gesaugt, daß der Meniskus des Quecksilbers sich etwa 1 cm unterhalb der Nullmarke befindet. Man versperrt den unteren Hahn und läßt aus dem Vorratsgefäß

Quecksilber in die Bürette fließen. Um den Meniskus genau auf die Nullmarke einzustellen, unterbricht man den Zufluß des Quecksilbers, bevor der Meniskus die Marke erreicht. Man entfernt den Becher und wischt die Ausflußkapillare mit einem reinen Filtrierpapier sauber. Dann hält man an die Spitze der Bürette ein Stück Filtrierpapier, das mit einem Tropfen der Lösung angefeuchtet wurde. Das Papier saugt die Flüssigkeit langsam aus der Bürette und der Meniskus kann bequem auf die Marke eingestellt werden.

Bei einfacher Titration wird der rechte Hahn der Quecksilber-Dosierungsvorrichtung geöffnet. Ist die Kapillare der letzteren richtig dimensioniert, so kann man durch Schließen des Hahnes den Ausfluß der Maßlösung, wann immer, augenblicklich unterbrechen. Um genau 0,001 ml Titrierflüssigkeit zu dosieren, verbindet man die Bohrung des linken Hahnes mit dem Vorratsgefäß, wartet einige Sekunden lang, bis das Quecksilber zur Ruhe kommt, und dreht darnach den Hahn. Es ist ratsam, mit der Dosierung der folgenden Maßlösungsmenge etwa eine Minute lang zu warten, damit sich das Quecksilber im Niveaurohr nicht staut. Ist es notwendig, die Probe vom Beginn der Titration an 0,001 ml-weise mit der Maßflüssigkeit zu versetzen, so wird der Meniskus nicht auf die Nullmarke eingestellt, sondern man dosiert schon vor Anfang der Titration 5 bis 6 Maßlösungsanteile, wischt die Ausflußkapillare sauber, liest den jeweiligen Bürettenstand ab und beginnt die Titration bei diesem. Man läßt im Laufe der Titration die Bürettenspitze stets in die Probe reichen.

Der Stand des Meniskus wird mit einer Genauigkeit von 0,0001 ml abgelesen. Um die Bruchteile der Teilung sicher zu schätzen, ist es empfehlenswert, eine Ableselupe zu verwenden. Es ist bequem, wenn man eine Lupe mit einer etwa sechsfachen Flächenvergrößerung benützt, die mit einer Klemme an der Bürette leicht verschiebbar befestigt und mit einem kleinen Milchglasschirm ausgerüstet ist. Versieht man noch die Vorrichtung mit einem in die optische Achse gelegten Glasrohr von etwa 40 mm Länge und 2,5 mm innerem Durchmesser, so vermeidet man den Wahrnehmungs- wie den parallaktischen Fehler leicht.

Zusammenfassung.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Bürette mit oberem Hahn im Vergleich zu den anderen, zur elektrometrischen Titration geeigneten Mikrobüretten konstruktiv sehr einfach und auch billig ist. Ihre Verwendung ist aber nur dann ratsam, wenn man in bezug auf die Titrationsgenauigkeit keine allzu hohen Ansprüche stellt. Dagegen ist die Bürette mit Niveaurohr auch bei exakten Bestimmungen verwendbar. Ihre Handhabung ist einfach, ihre Konstruktion ist verhältnismäßig nicht zu kompliziert. Sie ermöglicht, mit 0,1 bis 0,2 n-Maßflüssigkeiten zu titrieren.

Die systematische Untersuchung wird fortgesetzt.

Systematischer Ausbau der Atomgruppen in der analytischen Chemie.

III. Reaktionen der silberaffinen Gruppe $=\overset{|}{C}\ NH\ \overset{|}{C}=$.

Von

J. V. Dubský, V. Šindelář und V. Černák.[1]

Aus dem Institut für analytische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität, Brno.

(Eingelangt am 11. Juni 1938.)

Es ist das große Verdienst von *F. Feigl*, die spezifische Wirksamkeit organischer Verbindungen als Folge bestimmter Atomgruppen verallgemeinert zu haben. Der schon von *L. Tschugaeff*[2] erkannten nickelspezifischen Atomgruppe

$$\begin{array}{l} -C\text{---}C- \\ \quad\|\quad\ \| \\ \quad NOH\ NOH \end{array}$$

der Dioxime wurden einzelne neue spezifische Atomgruppen angegliedert, z. B. für Eisen(II) die Gruppe

$$\begin{array}{l} -C\quad C- \\ \quad|\quad\ \| \\ \quad OH\ NOH, \end{array}$$

ferner die thalliumspezifische Gruppe

$$-CO-CH_2-CO-,$$

die kupferspezifische Atomgruppe

$$\begin{array}{l} \quad\ | \\ -C\quad C- \\ \quad\ \| \\ \quad OH\ NOH \end{array}$$

und (im Jahre 1927) die silberspezifische $-\overset{|}{N}H-$Gruppe.[3]

[1] Die teilweise experimentelle Mitarbeit von *Q. Dohnal*, *J. Reitmayer*, *J. Vrbová*, *E. Wagenhofer* ist im experimentellen Teil erwähnt. I. Mitteilung: Collection **9**, 425 (1937); II. Mitteilung: Collection **10**, 103 (1938); vgl. auch Mikrochemie **23**, 42 (1937).

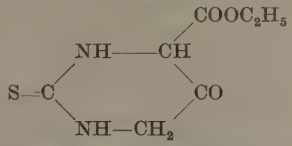
[2] *L. Tschugaeff*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **46**, 144 (1905).

[3] *F. Feigl*, Ztschr. analyt. Chem. **74**, 380 (1928). — Derselbe, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig 1931.

In der 3. Auflage des allgemein bekannten Buches *Feigls* vom Jahre 1938 finden wir eine Erweiterung und Bereicherung solcher Atomgruppierungen.[4]

Der silberaffinen Gruppe wurde auch in der letzten Zeit Aufmerksamkeit geschenkt, so durch *A. Meyer* in seiner Arbeit über die Indogenide, zu denen er auch die Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Rhodanin rechnet.[5] *Meyer* kommt, da die untersuchten Indogenide mit Salzen schwerer Metalle keine unlöslichen Komplexe ergaben, zu der Ansicht, daß diese Eigenschaft nur den Derivaten des Rhodanins zukommt und von der besonderen Struktur des heterozyklischen Ringes abhängig sei.

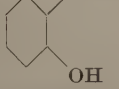
Diese Ansicht entspricht nicht unseren experimentellen Erfahrungen, daß für die silberaffine Gruppe die Thioketogruppe S C NH–C O im Zyklus in Betracht kommt und daß wahrscheinlich sich die Dithio-
|
ketogruppe S–C NH–C–S noch wirksamer erweisen wird. Auch
|
die Feststellung von *S. E. Sheppard* und *H. R. Brigham*,[6] daß 2-Thio-5-keto-4-karbäthoxy-1,3-dihydropyrimidin



nur mit Silber in saurer Lösung eine außerordentlich empfindliche purpurrote Färbung gibt, spricht dafür, daß die Thioketogruppe für den Nachweis von Silber nötig ist.

Das Rhodanin (I) wurde 1877 von *M. Nencki* entdeckt.[7] In wäßriger Lösung soll es nach *Nencki* besonders mit solchen Metallen Salze geben, die eine größere Affinität zum Schwefel als zum Sauerstoff haben. *Nencki* bereitete das Salz $(C_3H_2NS_2O)_2Cu \cdot H_2O$, das in heißem Wasser unter

---

[4] U. a. die kupferspezifische Gruppe 

, die eisenspezifische Wirkung von α, α'-Dipyridyl und α, α'-Phenanthrolin, die spezifische Wirksamkeit der —SO_2H- und —SeO_2H-Gruppe, die zirkonaffine Atom-
OH
gruppe —As=O usw.
OH

[5] Chem. Ztrbl. **1937 I**, 3337; Congr. int. Quim. pura apl. **9**, IV, 393—398 (1934), Dijon.

[6] *S. E. Sheppard* und *H. R. Brigham*, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1046 (1936).

[7] *M. Nencki*, Journ. prakt. Chem. (2), **16**, 1 (1877).

Zugabe heißer Salzsäure eine rotgelbe Lösung und nach dem Erkalten gelbe, schwer lösliche Nadeln von $(C_3H_3NS_2O)_2CuCl$ ergab.

Beim Fällen mit Silbernitrat erhielt er unhomogene Niederschläge, die zum Teil kristallinisch, zum Teil amorph waren. *Q. Dohnal* fand in unserem Laboratorium, daß eine $^1/_{15}$ n-Lösung des Rhodanins in verdünntem Alkohol (30%) folgende Reaktionen gibt:

Mit Silbernitrat: einen gelbbraunen Niederschlag. Bei Zugabe von Ammoniak erhält man zuerst einen gelben, dann einen braunen Niederschlag;

mit Mercuronitrat: einen schmutzig graubraunen Niederschlag;

mit Mercurinitrat: einen blaßgelben und weißen Niederschlag (gelb in Gegenwart von Ammoniak);

mit Bleisalzen: einen schmutzig gelben Niederschlag;

mit Kupfersalzen: allmählich einen braunen amorphen Niederschlag.

Q. Dohnal wiederholte den Versuch von *Nencki*. Kupferchlorid wurde mit wäßrig alkoholischer Rhodaninlösung ausgefällt. Der olivgrüne, später schmutzig grüne bis braune Niederschlag wurde in heißem Wasser unter Zugabe von konzentrierter Salzsäure gelöst, aber die braungelbe Lösung wollte nicht kristallisieren. Beim Ausfällen von Kupferchlorid in wäßriger Lösung mit salzsaurer, alkoholischer Rhodaninlösung erhielten wir sofort einen amorphen braunen Niederschlag, der, wenn an der Luft getrocknet, sich gegen 200° zersetzt.

Analyse:

0,09971 g Substanz: 0,0212 g CuO;
6,30 mg „ : 0,451 ccm N (20°, 748 mm);
0,1311 g „ : 0,05023 g AgCl;

$$Cu:N:Cl = 1:2:1.$$

Gefunden: 16,99% Cu, 8,20% N, 9,48% Cl.
Berechnet für $(C_3H_2NS_2O)Cu(II)—Cl \cdot C_3H_3NS_2O_2$ (Mol.-Gew. 380,30):
16,72% Cu, 7,37% N, 9,32% Cl.

Der erhaltene Niederschlag ist eine Additionsverbindung von 1 Mol Rhodanin an das Chloro-rhodaninsalz des Kupfers, Cl—Cu—rhod. Da die Verbindung möglicherweise auch ein Cuprosalz sein konnte, das 2 Moleküle Rhodanin addiert, wurde der analoge Versuch mit Cuprochlorid ausgeführt.

Kupferchlorür, in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit überschüssiger salzsaurer Rhodaninlösung ausgefällt, lieferte beim Erkalten braungelbe Nadeln, das Filtrat dunklere gelbe Kristalle. Schmelzpunkt 205 bis 210°.

Analyse:

0,0905 g Substanz: 0,0193 g CuO;
5,34 mg „ : 0,372 ccm N (21°, 749 mm);

$$Cu:N = 1:2,1.$$

Gefunden: 17,04% Cu, 7,96% N.
Berechnet für $(C_3H_2NS_2O)Cu(I)\cdot C_3H_3NS_2O_2$ (Mol.-Gew. 344,57):
19,35% Cu, 8,53% N.

Das erhaltene Cuprosalz ist nicht rein, sondern enthält noch etwas Rhodanin adsorbiert.

Rhodaninlösung, mit Kupferacetat ausgefällt, ergab einen schmutzig olivgrünen Niederschlag, der lufttrocken ein olivgrünes Pulver darstellt, das bis gegen 300° nicht schmolz und ein wenig sublimierte.

Analyse:
0,1723 g Substanz: 0,0034 g H_2O;
0,1723 „ „ : 0,0305 „ CuO;
4,89 mg „ : 0,334 ccm N (21°, 749 mm);
Cu:N = 1:2,5.

Gefunden: 14,14% Cu, 7,82% N, 1,73% H_2O.
Berechnet für $2\,Cu(C_3H_2NS_2O)_2\cdot 1\,(C_3H_3NS_2O)\cdot 1\,H_2O$ (Mol.-Gew. 806,4):
15,76% Cu, 8,66% N.

Diesmal wurde das Rhodanincuprisalz erhalten, das jedoch wieder 1 Molekül Rhodanin addiert und zugleich etwas adsorbiert.

Analoge Versuche wurden so ausgeführt, daß die heißen alkoholischen, bromwasserstoffsauren Lösungen des Rhodanins und des $CuBr_2$ vermischt wurden. Zuerst bildete sich ein schwarzer Niederschlag (A), das Filtrat ergab später ein braunes Pulver (B).

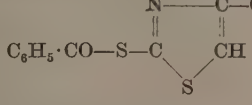
Die *Analyse von A* ergab: 12,71% Br, 16,27% Cu, 7,59% N, 6,28% H_2O;
Cu:N:Br = 3:6:2.

Berechnet für $Cu(C_3H_2NS_2O)_2 + 2\,Br—Cu—(C_3H_2NS_2O) + 2\,C_3H_3NS_2O + 4\,H_2O$:
15,68% Cu, 13,14% Br, 6,91% N, 5,92% H_2O (Mol.-Gew. 1216,5).

Die *Analyse von B* ergab: 23,60% Cu, 14,12% Br, 7,79% N;
Cu:Br:N = 2:1:3,2.

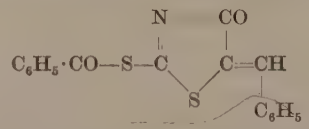
Berechnet für $Cu(C_3H_2NS_2O)_2 + Br—Cu—(C_3H_2NS_2O)$ (Mol.-Gew. 603):
21,18% Cu, 13,25% Br, 6,96% N.

Nach *Ch. Gränacher*[8] ist das Rhodanin tautomer mit 2-Mercapto-4-oxy-thiazol, indem es leicht in alkoholischer Lösung ein Dibenzoylderivat gibt



[8] *Ch. Gränacher*, Helv. chim. Acta **3**, 153 (1920).

Sind die Wasserstoffatome der Methylengruppe substituiert, erhält man das gelbe monobenzoylierte Produkt



Die —C—S-Gruppe reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung der Hydrazone, mit Anilin unter Bildung des Phenylimids, das leicht unter Bildung der Senfölessigsäurederivate Anilin abspaltet.

Das von *Ch. Gränacher*[9] dargestellte α-Isonitroso-N-phenylrhodanin (II) reagiert in alkoholischer Lösung mit wäßriger Silbernitratlösung unter Bildung eines labilen gelblichbraunen Niederschlages, der sich nach kurzem Schütteln in eine rotorangefarbene Modifikation umwandelt. Auch das α-Isonitroso-rhodanin (III) stellte *Gränacher* dar und konnte hier ähnliche Farberscheinungen beim Silbersalz wahrnehmen. Sehr bemerkenswert ist bei der Reduktion die Bildung eines violetten, unlöslichen Zinksalzes, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.[10]

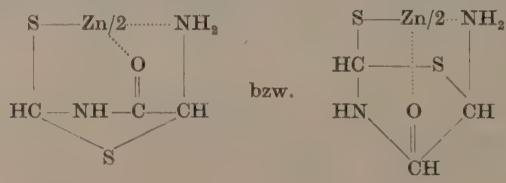
Zur Aufklärung der silberaffinen Gruppe studierte *F. Feigl* verschiedene Derivate des Rhodanins und Kondensationsprodukte mit Aldehyden, Cyclohexanon, Isatin, Chinazolon und verschiedenen Zuckern, ohne daß sich die Wirksamkeit gegenüber Silbersalzen änderte. Bisher wurden die Kondensationsprodukte mit Nitrosoderivaten, die sogenannten Azomethine, nicht berücksichtigt. Deshalb hatte *Valter Šindelář* Rhodanin mit Paranitroso-dimethylanilin kondensiert. Die Kondensation gelang in alkoholischer Lösung und das so erhaltene Azomethin (IV) schmilzt bei 205°.

Analyse:

6,597 mg Substanz: 0,951 ccm N (24°, 746 mm).
Gefunden: 16,25% N.
Berechnet für $C_{11}H_{11}ON_3S_2$: 15,85% N.

[9] *Ch. Gränacher*, Helv. chim. Acta **5**, 387 (1922).

[10] Es ist vorauszusetzen, daß durch die Reduktion der —C(S)— und —C(NOH)— Gruppe (allenfalls der —C(O)— Gruppe) ein inneres Komplexsalz dieser Verbindung vorliegen könnte:



Die Acetonlösung reagiert mit Silbernitrat unter Bildung eines schönen dunkelvioletten Niederschlages.

Analyse:

70,811 mg Substanz: 21,026 mg Ag;
5,572 „ „ : 0,530 ccm N (21°, 740 mm).
Gefunden: 29,69% Ag, 10,80% N.
Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_3S_2Ag$ (Mol.-Gew. 382,1):
29,00% Ag, 11,29% N.

Die ausgeführten Tüpfelreaktionen ergaben die Erfassungsgrenze 50 γ Ag bei der Grenzkonzentration 1:1800.

Die Kondensation des Rhodanins mit α-Nitroso-β-naphthol gelang uns bisher nicht.

α-p-Dimethylaminobenzalrhodanin-μ-Anilid (V)[11] ergab mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung nur eine gelbe Trübung; dies spricht für die Bedeutung der Anwesenheit der —C=S-Gruppe.

Merkwürdigerweise gibt aber auch α-Benzyliden-α'-rhodanal-μ-rhodanin (VI) mit Silbersalzen nur eine gelbe Trübung, obwohl die C S-Gruppe in diesem Fall anwesend ist.

Das Rhodaninrot (VII) reagiert zwar mit Silbersalzen in Acetonlösung unter Bildung eines violetten Niederschlages, wenn die Acetonlösung aber mit Wasser verdünnt wird, scheidet sie den Farbstoff selbst aus.

Gelbe Silbersalze wurden beim Dioxythiazol und beim Pseudothiohydantoin erhalten.

2,4-Dioxythiazol (Senfölessigsäure) (VIII), nach *J. Volhard*[12] bereitet, wurde von *E. Wagenhofer* näher untersucht. Eine $^1/_{10}$ n-Lösung des bei 125° schmelzenden Präparates reagiert mit Silbersalzen (es entsteht sofort ein weißer Niederschlag, der beim Absitzen blaßgelb wird), Mercurisalzen (sofortige Bildung einer weißen stabilen Fällung) und Mercurosalzen (es tritt sofort ein schwarzer Niederschlag auf, der beim Stehen schwarze Nädelchen bildet).

Die anderen Kationen reagieren nicht, nur die Kupfersalze geben nach 24 Stunden eine geringe Menge eines braunen Niederschlages.

Das Silbersalz.

Die heiße Lösung des Dioxythiazols wurde mit $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung im Überschuß versetzt. Der entstehende, anfangs weiße Niederschlag färbt sich nach 24 Stunden blaßgelb. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde lufttrocken analysiert.

[11] Eine Substanz, die zuerst von *Gränacher* dargestellt wurde: Helv. chim. Acta **3**, 160 (1920).

[12] *J. Volhard*, Journ. prakt. Chem. (2), **9**, 6 (1874).

Analyse:

0,1261 g Substanz: 0,0724 g Ag;
9,55 mg „ : 0,5727 ccm N (17°, 732 mm);

Ag:N = 1:1.

Gefunden: 57,42% Ag, 6,79% N.
Berechnet für $C_2H_2O_2NSAg \cdot 2\,AgNO_3$:
58,66% Ag, 7,61% N.

P. Claësson[13] bereitete das Dioxythiazol aus Rhodanessigsäure bzw. aus der Carbaminthioglykolsäure und sein Präparat ergab wohl aus diesem Grunde abweichende Reaktionen, z. B. Bildung von Silberthioglykolat beim Ausfällen mit Silbernitrat.

Das Quecksilbersalz.

Die wäßrige Lösung des Dioxythiazols wurde mit einer Lösung von Mercurinitrat versetzt, der entstandene weiße kristallinische Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet und schließlich lufttrocken analysiert.

Analyse:

0,1121 g Substanz: 0,0448 g HgS;
6,142 mg „ : 0,384 ccm N (18°, 735 mm);

Ag:Hg = 1:3.

Gefunden: 34,45% Hg, 7,10% N.
Berechnet für $(C_2H_2O_2NS)_2Hg \cdot C_2H_3O_2NS$:
39,04% Hg, 8,17% N.

Die Verbindung ist unrein und adsorbiert ein wenig Dioxythiazol.

Das Kondensationsprodukt des Dioxythiazols mit p-Dimethylaminobenzaldehyd reagiert mit Silbersalzen in ammoniakalischer Lösung unter Bildung eines gelben Niederschlages (*Šindelář*).

Das *Pseudo-thiohydantoin* (IX) wurde nach *R. Maly*[14] bereitet. Mit Metallen soll dasselbe teils schwer lösliche, teils kristallisierbare Verbindungen geben, die aber von *Maly* nicht weiter untersucht wurden. Deshalb prüfte *J. Reitmayer* im hiesigen Institut die Reaktionen einer $^1/_{20}$ n-Lösung des Thiohydantoins mit den einzelnen Kationen.

Silbernitrat gibt einen blaßgelben Niederschlag, der sich bei Zugabe von Natriumacetatlösung verstärkt.

Mercurosalze bilden erst nach einer gewissen Zeit einen gelblichweißen Niederschlag: Zugabe von Natriumacetat bewirkt Ausscheidung weißer Kristalle in größerer Menge.

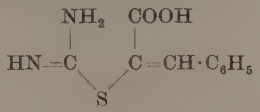
[13] *P. Claësson*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 1347 (1877).
[14] *R. Maly*, Liebigs Ann. **168**, 133 (1873).

Mercurisalze geben erst nach größerer Zeit einen weißen Niederschlag, Antimonsalze rufen weißgelbe Niederschläge hervor; die übrigen gewöhnlichen Kationen reagieren nicht.

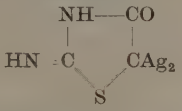
R. Andreasch[15] untersuchte eingehend das pulverige Silbersalz, das er beim Eingießen einer warmen Lösung von 1 Mol Thiohydantoin zu einer ammoniakalischen Lösung von 2 Mol Silbernitrat erhielt.

Die Analysenresultate (65,45% Ag) sprachen für ein Diargentosulfhydantoin $C_3H_2Ag_2N_2OS$.[16]

Andreasch sprach die Vermutung aus, daß, falls das Silber nicht an die NH-Gruppe gebunden sei, nur die Methylengruppe in Betracht käme, weil *J. M. Lovén*[17] bewiesen hatte, daß die Methylengruppe bei der Verbindung $SO_2(CH_2 \cdot COOH)_2$ denselben Charakter habe wie beim Acetessig- und Malonester. In der Tat reagiert Thiohydantoin mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung so, daß der Ring unter gleichzeitiger Reaktion der Methylengruppe geöffnet wird:



Die Methylierung des Diargentosalzes sprach jedoch gegen das Vorhandensein einer Verbindung dieser Art:



J. Reitmayer stellte das Silbersalz so dar, daß er $^1/_{20}$ n-Thiohydantoinlösung mit überschüssigem Silbernitrat versetzte. Das blaßgelbe Salz wurde filtriert, mit Wasser ausgewaschen, auf einer Tonplatte getrocknet und das lufttrockene Salz analysiert.

Analyse:
0,1014 g Substanz: 0,0513 g AgCl;
8,706 mg „ : 1,127 ccm N (22°, 740,3 mm).
Gefunden: 38,09% Ag, 14,59% N.
Berechnet für $C_3H_4N_2SO \cdot AgNO_3$:

37,72% Ag, 14,69% N;

Ag : N = 1 : 3.

Damit wurde festgestellt, daß in schwach salpetersaurer Lösung Pseudo-thiohydantoin kein Silbersalz mit der NH-Gruppe bildet, sondern nur eine Additionsverbindung.

[15] *R. Andreasch*, Monatsh. Chem. **8**, 407 (1887).
[16] Vgl. *R. Maly*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 972 (1879); Fußnote 1.
[17] *J. M. Lovén*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2817 (1884).

Frl. *J. Vrbová* stellte das Silbersalz durch Ausfällen der etwas vorgewärmten wäßrigen Thiohydantoinlösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung (2 n-Ammoniak) in äquivalenter Menge dar. Der blaßgelbe Niederschlag wurde lufttrocken analysiert. Die Analyse ergab etwa 53,2% Ag und 11,34% N und spricht dafür, daß ein Gemisch des Diargentosalzes und dessen Ammoniakats vorliegt. Das Diargentosalz $C_3H_2Ag_2N_2OS \cdot {}^1/_2\, H_2O$ wurde beim Ausfällen kalter wäßriger Thiohydantoinlösung ($^1/_{100}$ Mol) mit kalter ammoniakalischer Silbernitratlösung ($^2/_{100}$ Mol $AgNO_3$ gelöst in 2 n-NH_3) erhalten. Der gelbliche Niederschlag wurde nach achtstündigem Stehen durch Dekantieren isoliert, denn am Boden war festsitzendes gelbes Salz, von dem das schwebende weiße Salz abgetrennt werden konnte.

Analyse des lufttrockenen weißen Niederschlages:

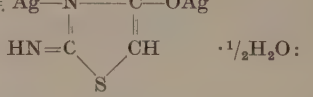
16,027 mg Substanz: 10,197 mg Ag;
9,601 „ „ : 0,68796 ccm N (19,5°, 749 mm);
14,353 „ „ : 0,455 mg H_2O (100°);

$$Ag:N = 1:1.$$

Gefunden: 63,63% Ag, 8,24% N, 3,17% H_2O.

Berechnet für

$C_3H_2N_2SOAg_2 \cdot {}^1/_2\, H_2O$ =



$\cdot {}^1/_2 H_2O$:

63,65% Ag, 8,24% N, 2,65% H_2O.

Analyse des lufttrockenen gelben Niederschlages:

20,866 mg Substanz: 12,383 mg Ag;
8,167 „ „ : 0,68502 ccm N (22,8°, 755 mm);
35,915 „ „ : 0,840 mg H_2O (100°);

$$Ag:N = 2:2{,}6.$$

Gefunden: 59,35% Ag, 9,62% N, 2,33% H_2O.

Berechnet für $(C_3H_2N_2SOAg_2)_2 \cdot NH_3 \cdot 2^1/_2\, H_2O$:

59,72% Ag, 9,70% N, 6,23% H_2O.

Es liegt demnach das Diargentosalz vor, das Ammoniak und Wasser addiert.

Dieses gelbe Salz wurde mit konzentriertem Ammoniak digeriert, das Reaktionsprodukt war jedoch wieder das weiße Diargentosalz (63,64% Ag, 9,29% N).

Wismutsalze des Pseudothiohydantoins (nach Versuchen von *E. Wagenhofer*).

Das Pseudo-thiohydantoin wurde in Wasser unter Zugabe der berechneten Menge Salzsäure gelöst (um aus dem zugefügten Kaliumjodid die Säure freizumachen). Diese Lösung wurde mit einer wäßrigen Lösung

von Wismutchlorid und der vierfachen Menge von Kaliumjodid vermischt. Es erfolgte sofort Abscheidung eines intensiv roten Niederschlages, der aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Nach dem Erkalten schieden sich schöne, glänzend rote Kristalle aus, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wurden. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich; an der Luft nimmt sie allmählich unter Jodabscheidung braune Farbe an.

Analyse der lufttrockenen, labilen roten Kristalle:
54,44 mg Substanz: 60,20 mg AgJ;
103,9 „ „ : 30,9 mg Bi_2O_3;
10,74 „ „ : 0,3185 ccm N (18,5°, 754 mm);
$Bi : J : N = 1 : 4 : 2$.

Gefunden: 26,68% Bi, 59,77% J, 3,44% N.
Berechnet für $(BiJ_4)\,H \cdot C_3H_4N_2OS$:
25,07% Bi, 60,89% J, 3,36% N.

Ein zweites Wismutsalz erhielten wir bei analoger Arbeitsweise, aber mit überschüssigem Thiohydantoin. Die heißen Lösungen wurden vermischt; anfangs scheidet sich ein rotes Kristallpulver ab, das sich jedoch beim Erwärmen wieder in der Mutterlauge auflöst. Die klare Lösung beginnt erst nach 14 Tagen zu kristallisieren. Die so erhaltenen glänzend roten Nadeln sind an der Luft völlig stabil. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde die lufttrockene Substanz analysiert.

Analyse:
0,1036 g Substanz: 0,0248 g Bi_2O_3;
0,1602 „ „ : 0,1543 g AgJ;
0,1602 „ „ : 0,0229 g $AgCl$;
7,75 mg „ : 0,3822 ccm N (19°, 744 mm);
$Bi : J : Cl : N = 1 : 4 : 1 : 4$.

Gefunden: 21,47% Bi, 52,06% J, 3,53% Cl, 5,66% N.
Berechnet für $[BiJ_4Cl]H_2 \cdot (C_3H_4N_2OS)_2$:
21,19% Bi, 51,47% J, 3,59% Cl, 5,68% N.

2-Thiohydantoin (X), das wieder die silberaffine Gruppe
S=C NH—C O
besitzt, reagiert mit Silbernitrat unter Bildung eines violettrosa gefärbten Niederschlages. Besondere Aufmerksamkeit widmeten wir den Kondensationsprodukten mit Aldehyden und Nitrosoderivaten.

5-p-Dimethylaminophenylimino-2-thiohydantoin gibt mit $AgNO_3$ einen violetten Niederschlag: Erfassungsgrenze 1,2 γ Ag. Quecksilbersalze verursachen einen blauen Niederschlag (0,2 γ Hg), Kupfersalze einen schwarzvioletten Niederschlag (0,15 γ Cu).

Das Reaktionsprodukt des 2-Thiohydantoins mit p-Dimethylamidobenzaldehyd reagiert mit Silbernitrat unter Bildung eines orangeroten Niederschlages: Erfassungsgrenze 0,9 γ.

Mercurosalze geben einen zinnoberroten, Mercurisalze einen karminroten Niederschlag.

Das Kondensationsprodukt von 2-Thiohydantoin mit Cyclohexanon ist gelborange und gibt mit Silbernitrat einen rotvioletten Niederschlag.

Die Darstellung des 2-Thiohydantoins (Versuche von *V. Černák*) erfolgte nach *S. Komatsu*[18] und *T. B. Johnson-B. H. Nicolet*[19] aus Glykokoll und Kaliumrhodanid in Gegenwart von Essigsäureanhydrid. Die Zersetzungstemperatur der gelben bis gelbbraunen Kristalle ist 225 bis 228°, aber schon bei 170° beginnen die Kristalle zu dunkeln.

Silbersalz des 2-Thiohydantoins. Die $^1/_{10}$ n-Lösungen des Thiohydantoins und des Silbernitrats wurden vermischt (im Verhältnis 1 : 1 bzw. 1 : 2). In beiden Fällen wurde dasselbe Salz als ein gallertartiger, violettrosa gefärbter Niederschlag erhalten. Die lufttrockene Substanz ist graurosa gefärbt.

Analyse:

0,0732 g Substanz: 0,0384 g Ag;
0,0803 „ „ : 0,0424 g Ag;
6,610 mg „ : 0,800 ccm N (23°, 744,5 mm);
8,997 „ „ : 0,9312 ccm N (19°, 739,2 mm);

Ag : N = 1 : 2 bzw. 2,18.

Gefunden: 52,46%, 52,80% Ag, 13,64%, 11,50% N.
Berechnet für $C_3H_3N_2OSAg$:

48,38% Ag, 12,55% N.

Die Verbindung ist also unreines Monoargentosalz.

5-p-Dimethylaminophenylimino-2-thiohydantoin (XI) wurde durch Kondensation des 2-Thiohydantoins mit p-Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung in der Siedehitze am Rückflußkühler bereitet (je 1/100 Mol etwa 20 Minuten erhitzt). Das schwarzbraune Kristallpulver (unlöslich in Wasser) ist in Alkohol mit kirschroter Farbe löslich; Schmelzpunkt 204°.

Erst später stellten wir fest, daß *G. P. Pendse* und *S. Dutt*[20] dasselbe, aber wasserfreie Produkt durch Kondensation in Eisessig bzw. Essigsäureanhydridlösung als rötlichbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 212° erhielten.

---

[18] *S. Komatsu*, durch Chem. Ztrbl. **1911 II**, 537.

[19] *T. B. Johnson* und *B. H. Nicolet*, Journ. Amer. chem. Soc. **33**, 1973 (1911); Chem. Ztrbl. **1912 I**, 1104.

Analyse:
4,986 mg Substanz: 0,9214 ccm N (24°, 746,4 mm);
56,47 „ „ : 2,780 mg H_2O (105°).
Gefunden: 20,86% N, 4,92% H_2O.
Berechnet für $C_{11}H_{12}ON_4S \cdot H_2O$:
21,05% N, 6,76% H_2O.

Die alkoholische Lösung des Präparates fällt beim Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser nicht aus. Mit Silbernitrat reagiert sie sofort unter Violettfärbung, nach einiger Zeit erscheint ein violetter Niederschlag:
Erfassungsgrenze: 1,2 γ, *Verdünnungsgrenze:* 1 : 37500.
Die Quecksilbersalze geben sofort einen blauen Niederschlag:
Erfassungsgrenze: 0,2 γ, *Verdünnungsgrenze:* 1 : 90000 beim Mercurisalz;
Erfassungsgrenze: 0,2 γ, *Verdünnungsgrenze:* 1 : 225000 beim Mercurosalz.
Kupfersalze geben einen schwarzvioletten Niederschlag:
Erfassungsgrenze: 0,15 γ, *Verdünnungsgrenze:* 1 : 33300.
Zinksalze reagieren nicht sofort, aber nach 12 Stunden erhält man einen dunkelvioletten Niederschlag.
Das *Silbersalz* wurde durch Ausfällen mit der äquivalenten Menge Silbernitrat dargestellt. Der violette Niederschlag ist lufttrocken ein schwarzviolettes Pulver, unlöslich in Alkohol, Aceton, wenig löslich in Pyridin.

Analyse:
7,882 mg Substanz: 0,7938 ccm N (20°, 746 mm);
42,867 „ „ : 20,729 mg Ag;
Ag : N = 2 : 4.
Gefunden: 48,35% Ag, 11,42% N.
Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_4SAg_2$:
46,61% Ag, 12,10% N.

Falls man das Silbersalz mit überschüssigem Silbernitrat darstellt, erhält man einen schmutzig violetten Niederschlag, der lufttrocken 82,3% Ag enthält.
Das *Quecksilbersalz* wurde analog bereitet; die lufttrockene Substanz ist ein schwarzviolettes Pulver, unlöslich in Alkohol, Aceton und Pyridin. Die Verbindung enthält 7,8% N, 47,54% Hg (Hg : N = 2 : 5), ist also unrein bzw. schon zersetzt.
Auch das *Mercurosalz* ergab Resultate (6,98% N, 38,23% Hg), die für ein unreines bzw. zerlegtes Produkt sprechen.

[20] *G. P. Pendse* und *S. Dutt*, Journ. Ind. Soc. 7, 953 (1930); Chem. Ztrbl. **1931 I**, 2058.

Das mit überschüssiger, alkoholischer Lösung von Kupferchlorid dargestellte *Kupfersalz* ist ein schwarzvioletter Niederschlag, lufttrocken ein schwarzes unlösliches Pulver. Bei Reagenszusatz im Überschuß ergab sich nur eine dunkel grauviolette Verfärbung.

Analyse:

70,333 mg Substanz: 16,600 mg CuO;
6,361 „ „ : 0,8217 ccm N (21°, 742 mm);
70,333 „ „ : 3,844 mg H_2O (110°);

$$Cu : N = 1 : 3{,}5.$$

Gefunden: 18,86% Cu, 14,64% N, 5,47% H_2O.
Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_4SCu \cdot H_2O$:

19,40% Cu, 16,99% N, 5,97% H_2O.

Auch das Kupfersalz ist nicht völlig rein und schwer filtrierbar.

5-Cyclohexanon-2-thiohydantoin (XII) wurde durch Kondensation mit überschüssigem Cyclohexanon in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler (8 Stunden) dargestellt. Beim Einengen verblieb ein orangegelber Rückstand, der in Wasser gelöst und mit Äther extrahiert wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers zeigte sich ein gelber Rückstand, löslich in Alkohol, Äther, Wasser und Aceton, der bei 150 bis 152° schmilzt.

Analyse:

11,652 mg Substanz: 1,5484 ccm N (24°, 742 mm);
0,2290 g „ : 0,2509 g $BaSO_4$;

$$S : N = 1 : 1{,}9.$$

Gefunden: 14,91% N, 15,05% S.
Berechnet für $C_9H_{12}ON_2S$:

14,28% N, 16,35% S.

Die gelbe wäßrige Lösung des Kondensationsproduktes gab folgende Reaktionen mit:

Silbernitrat: rotvioletten Niederschlag; Bleiacetat: rote Färbung, nach 12 Stunden rotvioletten Niederschlag; Bleinitrat: keine Färbung; Mercuronitrat: fleisch(violett)farbigen Niederschlag; Mercurinitrat: fleischfarbigen Niederschlag; Kupfersalze: schmutzigschwarzen Niederschlag; Nickelsalze: braungelbe Färbung. Die anderen Kationen reagieren nicht.

Die Erfassungsgrenzen der Reaktionen sind nicht günstig.

In ammoniakalischer Lösung verlaufen die Reaktionen anders. Es bewirkten: Silbernitrat: braunen Niederschlag (mit der Zeit rötlichschwarz); Bleisalze: blaßviolettblauen, später schmutzig violetten Niederschlag; Mercurosalze: schwarzbraunen Niederschlag; Mercurisalze: labilen, rotvioletten Niederschlag, der sich bräunt; Cadmiumsalze: rosafarbigen Niederschlag; Kupfersalze: schwarzen Niederschlag; Kobaltsalze:

schmutzig blaugrünen Niederschlag (mit frisch bereiteter ammoniakalischer Reagenslösung; falls die ammoniakalische Reagenslösung mehrere Stunden vorher bereitet worden war, bildete sich ein violettroter Niederschlag); Mangansalze: roten Niederschlag, der sich mit der Zeit bräunt; Zinksalze: nur nach langem Stehen einen braunen Niederschlag; Nickelsalze: rote Färbung, nach 12 Stunden schwarzroten Niederschlag.

Das *Silbersalz*, mit überschüssigem Silbernitrat dargestellt, ist lufttrocken ein schokoladebraunes Pulver; Zersetzungspunkt gegen 190°.

Analyse:

7,936 mg Substanz: 0,5880 ccm N (19°, 739 mm);
0,2592 g „ : 0,1192 g Ag;

Ag : N = 2 : 3.

Gefunden: 8,42% N, 45,98% Ag.
Berechnet für $C_9H_{11}ON_2SAg \cdot AgNO_3$:
8,88% N, 45,61% Ag.

Das *Kupfersalz* ist ein schwarzgrauer Niederschlag, lufttrocken ein grauschwarzes Pulver; Zersetzungspunkt gegen 180°; unlöslich in konzentriertem Ammoniak, löslich in Kaliumcyanid mit gelbroter Farbe. Enthält NO_3'-Ionen.

Analyse:

8,570 mg Substanz: 0,9310 ccm N (21°, 738 mm);
80,697 „ „ : 26,669 mg CuO;

Cu : N = 1 : 2,112.

Gefunden: 12,53% N, 26,40% Cu.
Berechnet für $[C_9H_{10}ON_2SCu(II)]_5 \cdot Cu(NO_3)_2$:
11,39% N, 25,84% Cu.

5 Mol der Verbindung addieren bzw. adsorbieren 1 Mol Kupfernitrat.

Das *Mercurosalz*, mit überschüssigem Mercuronitrat dargestellt, ergab einen fleischfarbigen Niederschlag, bzw. lufttrocken ein fleischfarbig gelbes Pulver, das sich bei 165° zu zersetzen beginnt (NO_3'-Ionen anwesend).

Analyse:

9,871 mg Substanz: 0,55664 ccm N (21°, 743 mm);
0,5289 g „ : 0,3975 HgS;

Hg : N = 2 : 3.

Gefunden: 6,40% N, 64,78% Hg.
Berechnet für $C_9H_{11}ON_2SHg \cdot HgNO_3$:
6,38% N, 60,94% Hg.

Die Verbindung ist nicht rein.

Das *Mercurisalz* ist lufttrocken ein fleischfarbig braunes Pulver vom Zersetzungspunkt 145 bis 150° (NO_3'-Ionen anwesend).

Analyse:

10,764 mg Substanz: 0,6076 ccm N (19°, 734 mm);
0,1488 g „ : 0,1002 g HgS;
72,202 mg „ : 2,971 mg H_2O (105°);

Hg : N = 2 : 3.

Gefunden: 6,37% N, 58,17% Hg, 4,11% H_2O.
Berechnet für $C_9H_{10}ON_2SHg \cdot HgNO_3 \cdot 1^1/_2\ H_2O$:

6,14% N, 58,62% Hg, 3,95% H_2O.

Einige Salze, in Gegenwart von Ammoniak gebildet:

Das *Silbersalz*, mit überschüssigem Silbernitrat dargestellt, ist ein schwarzes Pulver vom Zersetzungspunkt 190°.

Analyse:

11,650 mg Substanz: 0,66934 ccm N (20°, 738 mm);
0,1976 g „ : 0,1087 g Ag;

Ag : N = 2 : 2.

Gefunden: 6,50% N, 55,02% Ag.
Berechnet für $C_9H_{10}ON_2SAg_2$:

6,83% N, 52,63% Ag.

Das Salz ist infolge Adsorption des Silbernitrats nicht rein.

Das lufttrockene *Bleisalz* ist ein dunkelviolettes Pulver vom Zersetzungspunkt gegen 200°.

Analyse:

7,686 mg Substanz: 0,4606 ccm N (20°, 743 mm);
0,1795 g „ : 0,1421 g $PbSO_4$;

Pb : N = 1 : 2.

Gefunden: 6,83% N, 54,06% Pb.
Berechnet für $C_9H_{10}ON_2SPb$:

6,98% N, 51,62% Pb.

Das *Kupfersalz* ist lufttrocken ein schwarzes Pulver vom Zersetzungspunkt 250 bis 260° (enthält Ammoniak).

Analyse:

11,853 g Substanz: 1,19168 ccm N (21°, 739 mm);
0,2395 „ „ : 0,0990 g CuO;
0,1624 „ „ : 0,0209 (105°) Gewichtsverlust;

Cu : N = 2 : 3.

Gefunden: 11,35% N, 33,03% Cu, 12,89% Gewichtsverlust.
Berechnet für $C_9H_{10}ON_2SCu \cdot Cu(OH)_2 \cdot NH_3$:

11,29% N, 34,15% Cu, 9,41% $H_2O + NH_3$.

Das *Cadmiumsalz* ist lufttrocken ein rosaviolettes Pulver, das bei 220° sich zersetzt (Ammoniak anwesend).

Analyse:

5,900 mg Substanz: 0,4018 ccm N (18°, 738 mm);
51,923 „ „ : 47,223 mg $CdSO_4$;
76,711 „ „ : 4,701 mg H_2O;

Cd : N = 4 : 5.

Gefunden: 7,75% N, 49,23% Cd, 6,13% H_2O.
Berechnet für $(C_9H_{11}ON_2S)_2Cd \cdot 3\,Cd(OH)_2 \cdot NH_3$:
7,58% N, 48,72% Cd, 3,90% H_2O.

Das lufttrockene *Nickelsalz* ist ein dunkelviolettes Pulver vom Zersetzungspunkt 170 bis 180°.

Analyse:

9,178 mg Substanz: 0,8232 ccm N (20°, 738 mm);
0,1471 g „ : 0,0550 g NiO;
0,1035 „ „ : 0,0078 g H_2O;

Ni : N = 2 : 3.

Gefunden: 10,15% N, 29,38% Ni, 7,50% H_2O.
Berechnet für $C_9H_{11}ON_2SNiOH \cdot Ni(OH)_2 \cdot 2^1/_2\,H_2O$:
10,25% N, 28,73% Ni, 11,0% H_2O.

Das *Mangansalz* ist lufttrocken ein schwarzes Pulver vom Zersetzungspunkt 170 bis 175°.

Analyse:

11,606 mg Substanz: 0,3430 ccm N (18°, 739 mm);
0,1369 g „ : 0,1750 g $MnSO_4$;
0,0879 „ „ : 0,0089 g H_2O;

N : Mn = 2 : 7.

Gefunden: 3,37% N, 46,49% Mn, 10,18% H_2O.
Berechnet für $C_9H_{10}ON_2SMn \cdot 6\,Mn(OH)_2 \cdot 3\,H_2O$:
3,35% N, 45,95% Mn, 16,46% H_2O.

Das *Kobaltisalz* ist lufttrocken ein schwarzes Pulver vom Zersetzungspunkt 200°.

Analyse:

10,289 mg Substanz: 0,6713 ccm N (19°, 748 mm);
49,690 „ „ : 37,902 mg $CoSO_4$;
0,0497 g „ : 0,0087 g H_2O;

Co : N = 2 : 2.

Gefunden: 7,52% N, 29,00% Co, 17,59% H_2O.
Berechnet für $C_9H_{10}ON_2SCo—OH \cdot Co(OH)_3 \cdot H_2O$:
7,00% N, 29,63% Co, 14,52% H_2O.

In ammoniakalischer Lösung bilden sich demnach Metallhydroxyde, die das Reagens addieren bzw. adsorbieren.

5-p-Dimethylaminobenzal-2-thiohydantoin (XIII) wurde durch Kondensation mit p-Dimethylamidobenzaldehyd in Eisessiglösung (6 Stunden Kochen) bereitet. Das erhaltene Produkt waren rote Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aceton. Schmelzpunkt 250°.

Analyse:

3,400 mg Substanz: 0,38122 ccm N (19°, 748 mm);
47,850 „ „ : 35,063 mg $BaSO_4$;
0,1603 g „ : 0,0303 g H_2O (105°);

$$S : N = 1 : 2{,}89.$$

Gefunden: 12,90% N, 10,06% S, 18,93% H_2O.
Berechnet für $C_{11}H_{13}ON_3S \cdot 5\,H_2O$:
12,92% N, 9,86% S, 27,69% H_2O.

Reaktionen des Kondensationsproduktes mit Kationen:

Silbernitrat: orangeroter Niederschlag; Mercuronitrat: zinnoberroter Niederschlag: Mercurinitrat: karminroter Niederschlag; Kupfersalze: braune Verfärbung, später Niederschlag; Ferrichlorid: die Lösung wird ein wenig rot.

Die Reaktionen in schwach ammoniakalischer Lösung:

Silbernitrat: orangeroter Niederschlag: Bleiacetat: orangebrauner Niederschlag; Mercuronitrat: roter Niederschlag; Mercurinitrat: orangefarbener Niederschlag; Cadmiumsulfat: gelber Niederschlag; Kupferacetat: schmutzig gelbbraune Verfärbung, später ein geringer Niederschlag; Kobaltchlorid: schmutzig olivgrüner Niederschlag; Manganchlorid: rotbrauner Niederschlag; Magnesiumchlorid: nach längerer Zeit bräunlicher Niederschlag.

Reaktionen in stark ammoniakalischer Lösung:

Mit Silbernitrat: orangeroter Niederschlag; Mercuronitrat: schwarzgrüner Niederschlag, der später ins Braune übergeht; Mercurinitrat: orangefarbiger Niederschlag; Wismutchlorid: Verfärbung nach Orange und Hydrolyse; Kobaltchlorid: gelbe bräunliche Lösung, später braune Lösung; Ferrosalz: schmutzig olivgrüner Niederschlag, später schwarz.

Das *Silbersalz*: orangeroter Niederschlag, lufttrocken ein schwarzes Pulver; Schmelzpunkt 117°.

Analyse:

14,823 mg Substanz: 0,7595 ccm N (19°, 744 mm);
79,006 „ „ : 42,348 mg Ag;

$$Ag : N = 2 : 3.$$

Gefunden: 15,865% N, 53,60% Ag.

Die Analyse spricht dafür, daß ein bereits zerlegtes Salz vorliegt.
Erfassungsgrenze: 0,9 γ; *Grenzkonzentration:* 1 : 27700.

Das *Kupfersalz* fällt als brauner, feiner Niederschlag aus; lufttrocken ist es braunschwarzes Pulfer; Schmelzpunkt 219°.

Analyse:

9,155 mg Substanz: 0,8722 ccm N (19°, 738 mm);
49,010 „ „ : 9,881 mg CuO;
0,1275 g „ : 0,0071 g H_2O;

$$Cu : N = 1 : 2{,}9.$$

Gefunden: 10,81% N, 17,26% Cu, 5,59% H_2O.
Berechnet für $C_{11}H_{11}ON_3SCu \cdot 5^1/_2\, H_2O$:
10,62% N, 16,06% Cu, 25,03% H_2O.

Das *Mercurisalz* ist in feuchtem Zustand ein karminroter Niederschlag, lufttrocken ein schwarzes Pulver mit Stich ins Schwarzrote; Zersetzungspunkt gegen 180°.

Analyse:

11,268 mg Substanz: 0,5684 ccm N (22°, 735 mm);
0,1437 g „ : 0,0914 g HgS;
0,1437 „ „ : 0,0104 g H_2O (105°);

$$Hg : N = 2 : 3.$$

Gefunden: 5,64% N, 54,84% Hg, 7,24% H_2O.
Berechnet für $C_{11}H_{11}ON_3SHg \cdot HgO \cdot 4\, H_2O$:
5,81% N, 55,53% Hg, 9,97% H_2O.

Erfassungsgrenze: 0,2 γ; *Grenzkonzentration:* 1 : 110000.

Das *Mercurosalz* ist ein zinnoberroter Niederschlag, lufttrocken ein schwarzes Pulver.

Die Analyse spricht für ein zersetztes Produkt (4,14% N, 70,0% Hg, 4,91% H_2O; N : Hg = 3 : 3,63).

Zusammenfassung.

Der Salzbildung der silberaffinen Gruppe $-C\overset{|}{-}NH\overset{|}{-}C-$ wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet in der Reihe heterocyclischer Verbindungen des Rhodanins (I), 2,4-Dioxythiazols (VIII), Pseudothiohydantoins (IX) und des 2-Thiohydantoins (X).

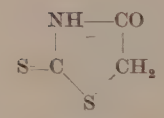
Analytische Erfolge wurden erzielt beim 5-p-Dimethylaminophenylimino-rhodanin (IV) sowie beim 2-Thiohydantoin (X) und dessen Kondensationsprodukten mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (XIII), p-Nitrosodimethylaminobenzol (XI) und Cyclohexanon (XII).

Als wirksame silberaffine Gruppe kann nur die Gruppe

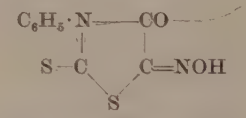
S–C–NH–C=O

bezeichnet werden.

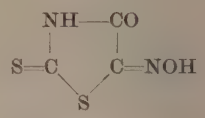
Formeln:



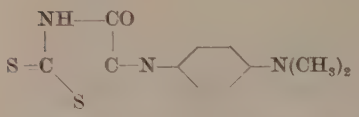
(I) Rhodanin.



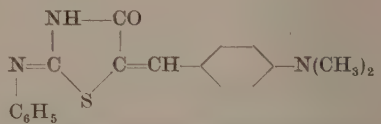
(II) Isonitroso-N-phenyl-rhodanin.



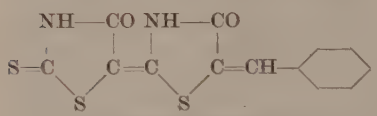
(III) Isonitroso-rhodanin.



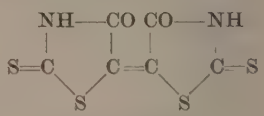
(IV) 5-p-Dimethylaminophenylimino-rhodanin.



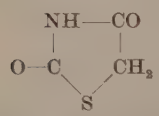
(V) α-p-Dimethylaminobenzal-rhodanin-μ-Anilid.



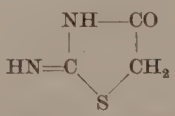
(VI) α-Benzyliden-α'-rhodanal-rhodanin.



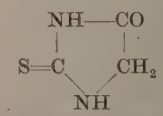
(VII) Rhodaninrot.



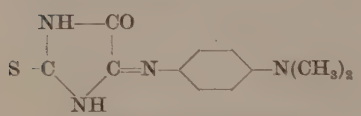
(VIII) 2,4-Dioxythiazol (Senfölessigsäure).



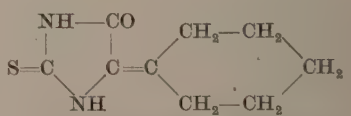
(IX) Pseudo-thiohydantoin.



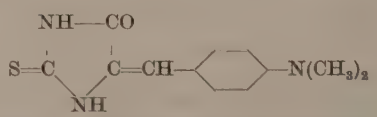
(X) 2-Thiohydantoin.



(XI) 5-p-Dimethylaminophenylimino-2-thiohydantoin.



(XII) 5-Cyclohexanon-2-thiohydantoin.



(XIII) 5-p-Dimethylaminobenzal-2-thiohydantoin.

Standard Solutions in Quantitative Organic Microanalysis

By

Joseph B. Niederl, Victor Niederl and **Marja Eitingon**

Contribution from the Chemical Laboratories of New York University

(Eingelangt am 2. Mai 1938.)

Introduction

This paper is written with the intention of showing that only three standard solutions are required for all of the generally accepted milligram procedures of quantitative organic analysis which involve titrations. These standard solutions are: 0,01 N potassium bi-iodate, 0,01 N sodium hydroxide and 0,01 N sodium thiosulfate.

Solid potassium bi-iodate has long been suggested[1, 2] for the standardization of 0,01 N sodium hydroxide and 0,01 N sodium thiosulfate. It was obvious, therefore, to investigate the possibility of using a 0,01 N solution of this substance instead of the 0,01 N hydrochloric acid employed heretofore. The advantages derived from such a substitution are: one standard solution for both alkalimetric and iodometric titrations; ease of preparation and purification of the substance; on account of its high molecular weight (389,95) no microchemical balance is necessary in the preparation of the standard solution; no standardization of this solution by other reference substances (sodium carbonate, etc.) is needed. Before its use could be generally adopted, the stability of its 0,01 N solution had to be investigated. Since this substance is not sufficiently soluble in water to yield a 0,1 N solution, bi-iodate standard solutions could not be used in the customary titrimetric procedures and no data as

---

[1] *A. Elek* and *R. A. Harte*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. 8, 487 (1936); 9, 539 (1937). — *A. Friedrich*, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, p. 173. Leipzig and Vienna 1933. — *I. M. Kolthoff* and *Menzel*, Die Maßanalyse, p. 377. Berlin 1931. — *I. M. Kolthoff* and *N. H. Furman*, Volumetric Analysis, II, p. 109, 110. New York 1929. — *H. Roth* and *E. B. Daw*, Quantitative Organic Micro Analysis of *Fritz Pregl*, pp. 148 to 154. Philadelphia 1937.

[2] *J. B. Niederl* and *V. Niederl*, Micromethods of Quantitative Organic Elementary Analysis, pp. 44, 45. New York 1938. — *F. Pregl (H. Roth)*, Die quantitative organische Mikroanalyse, pp. 183 to 190. Berlin 1935.

to the stability are available in the macro chemical literature. The results of the investigation as to this point are set forth in this communication and comprise the use of the 0,01 N potassium bi-iodate solution in the following determinations:

Acidimetry and Alkalimetry comprising neutralization equivalent, *Kjeldahl*'s method for the titrimetric determination of nitrogen, determination of chlorine, bromine[3] and sulfur.

$$HK(IO_3)_2 + KOH = 2\,KIO_3 + H_2O.$$

Iodometry and Iodimetry comprising volumetric determination of iodine, alkoxy, alkimide, and acetyl groups.

$$HK(IO_3)_2 + 10\,KI + 11\,HCl = 11\,KCl + 6\,H_2O + 6\,I_2,$$

$$6\,I_2 + 12\,Na_2S_2O_3 = 12\,Na\,I + 6\,Na_2S_4O_6.$$

Whereas the stability of the 0,01 N bi-iodate solution had to be ascertained, the stabilities of the 0,01 N sodium hydroxide and of the 0,01 N thiosulfate solutions have been repeatedly investigated.[2, 4] It was found advisable to check the factor of the 0,01 N sodium thiosulfate solution at least once a week[5] while a monthly check of the 0,01 N sodium hydroxide solution is usually sufficient for work in quantitative organic elementary analysis. It may be pointed out that a precision of only 5 parts per thousand is required in organic elementary analysis, and that in the work reported here no attempt has been made to attain a better precision than this.

As to the stability of the bi-iodate standard solution, experience has shown that even after standing for six months no change in its strength was discernible. The titer of a bi-iodate solution may be checked like that of any standard acid, with the use of anhydrous sodium carbonate[6] which has been dried according to *G. Lunge*.[7]

Apparatus

Microburets. The microburets generally adapted for titrations in organic microanalysis have a capacity of 10 ml. and are calibrated so that one division corresponds to 0,05 ml. Such burets are filled by pumping

---

[3] *M. K. Zacherl* and *H. G. Krainick*, Mikrochemie **11**, 61 (1933).

[4] *E. Abderhalden* and *N. Fodor* in *Abderhaldens* Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 3, p. 417. Vienna and Berlin. — *I. Bang*, Blutuntersuchungen, pp. 19, 33. Wiesbaden 1922. — *M. Ljungdahl*, Biochem. Ztschr. **96**, 325 (1919).

[5] *W. Geilmann* and *R. Höltje*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **152**, 69 (1926).

[6] *J. Lindner*, Ztschr. analyt. Chem. **91**, 105 (1933). — *S. P. L. Sörensen* and *A. C. Andersen*, ibid. **45**, 217 (1906).

[7] *G. Lunge*, Ztschr. angew. Chem. **17**, 195, 225, 231, 265 (1904); **18**, 1520 (1905).

the 0,01 N standard solutions from 1 liter supply bottles to which they were connected by standard interchangeable ground-glass joints of 25 mm. diameter.

For the protection of the standard solutions from the carbon dioxide of the atmosphere, a safety tube filled with ascarite is attached to the opening on top of the buret. Another safety tube filled with ascarite is placed before the T-shaped glass tube connecting the supply bottle with the pumping arrangement. Three identical microburets were used.

Buret Stand. A convenient buret stand is made by the *Chemical Service and Equipment Company.*[8] The vertical front plate as well as the horizontal titration plate measure approximately 10 by 40 cm. and are made of white transparent glass. Frosted daylight bulbs for illumination are either built-in between the burets, or may be attached externally by means of the usual laboratory stands and clamps.

Dropping Bottles. Glass stoppered dropping bottles of 50 ml. capacity were used for the indicator solutions.

Titration flasks. Pyrex or quartz *Erlenmeyer* flasks of 50 ml. capacity. They were steamed out before each titration.

Steaming out Device. The device shown in Fig. 1 is attached to a 1 liter round-bottom Pyrex flask by means of a one-hole rubber stopper. Tube *d* is connected to a sink by means of a suitable rubber tubing.

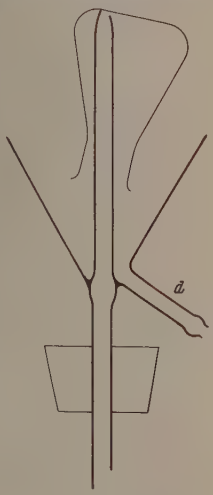


Figure 1. Steaming out Device ($^1/_3$ of nat. size).

Reagents

Potassium bi-iodate.

Preparation:[9] One hundred and ten grams of potassium chlorate are dissolved in 450 ml. warm water and 40 ml. concentrated hydrochloric acid contained in a 2 liter *Erlenmeyer* flask which is placed in a well-ventilated hood. One hundred grams of powdered C. P. iodine are then added and the mixture slowly warmed with occasional shaking until the reaction commences. The reaction proceeds rather violently with the evolution of chlorine, but if not heated too much, very little iodine is lost. When the reaction has subsided the solution is boiled for a few minutes and filtered while hot. On cooling, about 150 g. of bi-iodate crystallize out. The material at this stage is about 90% pure. The crystals are filtered off by suction and redissolved in about 3 times their weight of boiling

[8] 95 Madison Avenue, New York, N. Y.

[9] *P. A. Shaffer* and *A. F. Hartmann*, Journ. biol. Chemistry **45**, 376 (1921).

water, the solution being filtered while hot. After standing over night in the ice box the crop of crystals obtained is filtered and dried at 100° C. The yield is about 100 g. (70%) of salt of sufficient purity.

Sodium carbonate. A few grams of C. P. sodium carbonate (halogen and sulfate free) are dried in a porcelain or platinum crucible at 300° C. (thermometer immersed in the substance) in an electric oven or on a sand bath. The substance, while still warm, is transferred to a desiccator containing phosphorus pentoxide.

Sodium hydroxide (C. P.) pellets or sticks.

Sodium thiosulfate pentahydrate (C. P.) crystals.

Potassium iodide solution (4%). Four grams of potassium iodide C. P. are dissolved in 100 ml. of distilled water.

Hydrochloric acid, spec. grav. 1,18.

Indicator solutions

Phenolphthalein, 1% solution in 95% ethyl alcohol.

Methyl red (0,3%). The solution is prepared by treating 0,15 g. of methyl red (p-dimethylaminoazobenzene-carboxylic acid, **E. K.** No. 431) with 40 ml. of 0,01 N sodium hydroxide. The mixture is filtered and the filtrate stored in a glass-stoppered dropping bottle. The capillary of the glass stopper is drawn out to a fine solid glass rod. Since only a trace of this indicator solution need be used, the capillary glass rod is merely dipped into the indicator solution and some of the latter is then transferred to the titration vessel by touching its inner wall. By tilting the titration flask the indicator is mixed with the solution to be titrated.

Starch solution (1%). One-half gram of water soluble starch (**E. K.** No. 1284) is triturated in a mortar with 10 ml. of cold distilled water; the resulting suspension is diluted to 50 ml. with hot distilled water and filtered. The filtered solution is transferred to the dropping bottle.

Standard solutions

Potassium bi-iodate solution (0,01 N).

Preparation. 3,8994 g. of pure $KH(IO_3)_2$ are weighed to the nearest tenth of a milligram in a small porcelain dish which has been previously counterpoised. It is advisable to use calibrated weights, but it is not necessary to use a microchemical balance. The substance is transferred to a one liter volumetric flask. To avoid any loss of substance, it is best to place the porcelain dish containing the potassium bi-iodate into a wide funnel which is inserted into the neck of the volumetric flask. Hot distilled water is sprayed over the funnel and the substance gradually slides into the flask. The empty dish is then thoroughly rinsed and the flask is filled to about $^3/_4$ of its capacity with distilled water previously

boiled to remove dissolved carbon dioxide. In order to dissolve the potassium bi-iodate completely, the flask may be heated on a steam bath. Thereafter the solution is cooled (20° or 25° C.) and the flask filled up to the mark. This solution is now transferred to the supply bottle of the microburet which previously has been cleaned and rinsed with two small portions of the solution.

Standardization. Although it is normally not necessary to standardize the solution as prepared above, the strength may be checked occasionally by titration with sodium carbonate as follows: A sample of pure sodium carbonate (3–5 mg.) previously dried at 300° C. is weighed in a stoppered weighing tube. It is then transferred into a 25 ml. steamed-out *Erlenmeyer* flask and dissolved in 5 ml. of distilled water. One drop of phenolphthalein solution is used as indicator and the solution is kept at boiling temperature during the titration. Typical results are given in Table I.

Table I. Standardization of the Bi-Iodate Solution using Sodium Carbonate.

Na_2CO_3 mg.	$KH(IO_3)_2$ ml.	Normality of the Bi-Iodate Solution
2,052	3,82	0,01007
3,451	6,46	0,01008

Sodium hydroxide solution (0,01 N).

Preparation. A concentrated, carbonate-free solution is prepared according to *Sörensen*[10] by dissolving C. P. sodium hydroxide in an equal weight of distilled water in a rubber-stoppered flask. The flask is placed on a water bath and kept at about 80° C. for 12 hours or at room temperature for at least a week. After this time any carbonate present will have precipitated out and settled to the bottom of the flask. One milliliter of the supernatent clear solution contains approximately 0,79 g. of sodium hydroxide. One half milliliter of this solution is added to 900 ml. of freshly boiled distilled water contained in a 1 l. volumetric flask. After thorough mixing, 5 ml. of this solution are withdrawn by means of a pipet and are titrated against the 0,01 N potassium bi-iodate solution using methyl red or phenolphthalein as the indicator. The additional volume of distilled water needed is calculated but only 90% of the theoretical amount is actually added. The titration and addition of distilled water is repeated until the strength of the sodium hydroxide solution is within the limits 0,0101 and 0,0099 N. Then the solution is transferred to the supply bottle of the microburet.

Standardization. Four to eight milliliter of the 0,01 N $KH(IO_3)_2$ solution, accurately measured, are run into an *Erlenmeyer* flask and a drop of either phenolphthalein or methyl red indicator solution is added. The solution is titrated with the sodium hydroxide solution, taking care

[10] *S. P. L. Sörensen* and *A. C. Andersen*, Ztschr. analyt. Chem. **45**, 217 (1906).

to remove any carbon dioxide from the titrated solution by boiling it just before it turns alkaline. The end points obtained with the two above-mentioned indicators differ slightly as shown in the table II.

Table II. Standardization of the Sodium Hydroxyde Solution.

Indicator	0,01 N Bi-Iodate ml.	NaOH ml.	Ratio ml. Bi-Iodate to ml. NaOH
Methyl red	5,19	5,01	1,036
	4,93	4,76	1,036
	4,00	3,85	1,038
Phenolphthalein	4,10	4,03	1,017
	4,83	4,75	1,017
	4,07	4,00	1,017

Sodium thiosulfate solution (0,01 N).

Preparation. 2,48 g. of sodium thiosulfate pentahydrate crystals are weighed on an ordinary analytical balance and quantitatively transferred to a 1 liter volumetric flask, employing a procedure similar to the preparation of the 0,01 N potassium bi-iodate solution, but using cold distilled water for rinsing. Next 1,5 ml. of amyl alcohol are introduced into the flask. Then the flask is filled to the mark with distilled water. The solution is then ready for transference to the supply bottle of the microburet.

Table III. Determination of the Neutralization Equivalent.

mg.	0,01 N NaOH ml.	Neutraliz. Equiv. Found	Theory
Benzoic Acid			
5,488	4,50	122,0	122,2
5,754	4,71	122,2	
4,054	3,32	122,1	
Cinnamic Acid			
4,278	2,88	149,0	148,0
5,179	3,52	147,5	
5,297	3,58	148,0	
Salicylic Acid			
3,851	2,81	137,0	138,0
6,733	4,86	138,0	
5,250	3,81	138,0	

Standardization. The 0,01 molar $KH(IO_3)_2$ solution becomes 0,12 normal when reacting with KI in acid solution. Thus 1,0 to 1,5 ml. of the 0,01 molar bi-iodate solution are accurately measured with the microburet and run into a glass stoppered 125 ml. *Erlenmeyer* flask. Two milliliters of conc. hydrochloric acid and 2 ml. of the 4% KI solution are added. After standing for two minutes, titration with the sodium thiosulfate

solution is begun. Before the complete disappearance of the iodine color the solution is diluted with 10 ml. of distilled water to about 20 ml. total volume, 4–5 drops of the starch indicator solution are then added and the titration stopped as soon as a faint pink coloration is produced.

Experimental Results

The applicability of the three 0,01 N standard solutions described above was systematically tested in all the standard titrimetric procedures of quantitative organic elementary and structure analysis. The procedures given in the book: "Micromethods of Quantitative Organic Elementary Analysis" by *J. B. Niederl* and *Victor Niederl*, were followed.

Table IV. Volumetric Determination of Aminoid Nitrogen.

mg.	0,01 N $KH(IO_3)_2$ ml.	% Nitrogen	
		Found	Theory
Myristamide			
4,781	2,10	6,15	6,17
4,505	1,95	6,16	
5,031	2,21	6,15	
Tyrosine			
5,600	3,10	7,75	7,74
3,079	1,69	7,69	
3,710	2,07	7,81	
p-Toluamide			
3,101	2,29	10,33	10,37
4,898	3,60	10,30	
3,804	2,82	10,38	

Table V. Alkalimetric Determination of Chlorine and Bromine.

mg.	0,01 N NaOH ml.	% Halogen	
		Found	Theory
o-Chlorobenzoic Acid			
5,601	3,58	22,66	22,66
4,267	2,73	22,68	
4,651	2,99	22,79	
3,5-Di-bromopyridin			
5,098	4,31	67,41	67,44
6,308	5,32	67,40	
5,225	4,41	67,45	

Table VI. Volumetric Determination of Sulfur.

mg.	0,01 N NaOH ml.	% Sulfur	
		Found	Theory
Sulfonal			
6,475	11,16	28,17	28,07
5,975	10,20	28,01	
3,233	5,69	28,21	
3,435	6,02	28,09	
Sulfosalicylic Acid			
5,812	5,32	14,69	14,68
5,725	5,14	14,67	

Table VII. Determination of Iodine.

mg.	0,01 N $Na_2S_2O_3$ ml.	% Iodine	
		Found	Theory
Potassium Iodide			
4,347	15,63	76,50	76,45
5,028	18,14	76,53	
4,578	16,50	76,44	

Summary

It has been shown that a 0,01 N potassium bi-iodate solution can be substituted for the standard 0,01 N hydrochloric acid used in all acidimetric and alkalimetric titrations employed in quantitative organic microanalysis. The same solution also serves as a standard for the 0,01 N sodium thiosulfate solution used in iodometric titrations. No influence (oxidation, etc.) upon the organic compound nor the organic solvents employed in these titrations was observed, nor were there any changes necessary in the various procedures. This substitution results in simplification in the preparation and standardization of the various solutions involved, and furthermore, eliminates the use of a microchemical balance altogether.

Zusammenfassung.

Es konnte gezeigt werden, daß eine 0,01 n-Lösung von Kaliumbijodat die 0,01 n-Salzsäure in allen acidimetrischen und alkalimetrischen Titrationen in der quantitativen organischen Mikroanalyse zu ersetzen vermag. Die gleiche Lösung kann zur Stellung der 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung verwendet werden. Der Gebrauch einer Kaliumbijodatlösung vereinfacht die ganze organische mikrochemische Maßanalyse, um so mehr als zur Herstellung und Titerstellung aller nötigen Lösungen der Gebrauch einer Mikrowaage sich erübrigt.

Mikropolarographische Bestimmung von Nitrobenzen im Blut.

Von

J. Teisinger.

Aus der Klinik für innere Krankheiten der Karls-Universität in Prag.
Vorstand: Prof. Dr. *J. Pelnář.*

(Eingelangt am 23. Juni 1938.)

Nitrobenzen, ein Bestandteil der verschiedensten Gebrauchsartikel des täglichen Lebens (Parfümerie, Schuhputzmittel, Insektenvertilgung, Zusatz zu Likören, Farbstofferzeugung usw.), ist infolge seiner Giftigkeit eine häufige Ursache von Vergiftungen.

Die Übersicht der chemischen Methoden zur Bestimmung von Nb[1] zeigt, daß wir noch keine Methode zur Bestimmung von aromatischen Nitroverbindungen im Blute haben, die für die klinische Praxis geeignet wäre. Die bisherigen Methoden benötigen verhältnismäßig viel Material, sind nicht genügend empfindlich und hauptsächlich nicht besonders verläßlich. Im Bestreben, eine neue, für die klinische Praxis geeignete Methode zu finden, wurde die polarographische Methode von Professor *J. Heyrovský* benutzt, die sich schon früher bei anderer Gelegenheit sehr gut bewährte.[2]

Diese Methode besteht in der Elektrolyse der zu untersuchenden Lösung mit Hilfe der Quecksilbertropfelektrode. Ihr Prinzip und ihre Technik sind aus den Arbeiten von Prof. *Heyrovský* und seinen Schülern genügend bekannt. (Siehe daher die entsprechende Literatur.[3])

Schon *Shikata* befaßte sich mit der polarographischen Untersuchung aromatischer Nitroverbindungen, hauptsächlich Nb, Dnb und Nitrophenol, aber er arbeitete nur mit reinen Lösungen und nicht mit biologischen Flüssigkeiten. Nach einigen Vorversuchen wurde das Verhalten von Nb im Blutserum untersucht. Es wurde gefunden, daß Nb im Blutserum reduziert wird, ebenso wie in einer reinen alkoholischen Lösung. Die charakteristische Stufe der NO_2-Gruppe befindet sich eben-

[1] Abkürzung: Nb = Nitrobenzen, Dnb = Dinitrobenzen.

[2] *J. Teisinger*, Ztschr. exper. Med. **98**, 520—538 (1936).

[3] Ein ausführliches Verzeichnis aller polarographischen Arbeiten erschien in der Zeitschrift: Collection des travaux chimiques de Tchécoslovaquie **X**, No. 2—3 (1938).

falls bei einem Potential von etwa 600 MV. Das Potential der Anode wurde nicht gemessen. Eine genaue Bestimmung des Abscheidungspotentials dürfte auch in diesem Falle nicht von besonderer Wichtigkeit sein, denn im normalen Serum findet an dieser Stelle keine andere Reduktion statt. Wie bekannt, findet man bei der polarographischen Analyse von verdünntem, normalem Serum nur bei 1600 MV die sogenannte „Pränatriumstufe“[1] und weiter die Alkalien. Bei Benutzung der maximalen Empfindlichkeit des Galvanometers verschiebt sich der Anfang der Stufe der NO_2-Gruppe bis zu einem Potential von 400 bis 450 MV, an welcher Stelle auch Blei abgeschieden wird. Wie aus früheren Arbeiten bekannt ist, scheidet sich jedoch Blei nur nach vorhergehendem Ansäuern der Lösung ab. Bei der Bestimmung von Nb arbeitet man aber mit einer nichtangesäuerten Serumlösung; im Gegenteil, es wurde gefunden, daß sich nach dem Ansäuern die NO_2-Stufe an dieser Stelle nicht zeigt. Es kann daher keine Verwechslung vorkommen.

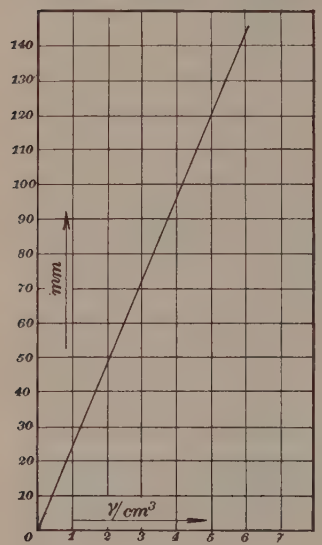


Abb. 1.

Obwohl im Serum die Höhe der Stufe, die direkt die Konzentration von Nb angibt, nur wenig verschieden war von der Höhe der Stufe in einer reinen Lösung derselben Konzentration von Nb, wurde doch eine neue Kalibrationskurve für Nb im Blutserum angefertigt.

Die Kurve wurde in der Weise erhalten, daß in einer Reihe von Versuchen genau bekannte Mengen von Nb dem Serum zugefügt wurden und aus den Höhen der entsprechenden Stufen die Kurve konstruiert wurde.

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Höhe der Stufe (in mm) von der Konzentration von Nb im Serum (γ/ccm).

Wie aus früheren Arbeiten des Autors hervorgeht, kann man im Blut eine Reihe hindernder Momente voraussetzen, die die polarographische Reduktion gewisser Stoffe verhindern. Die schweren Metalle sind im Blut z. B. so gebunden, daß man sie polarographisch nicht auf einfache Weise nachweisen kann (z. B. wird Blei von den roten Blutkörperchen und den Serumalbuminen adsorbiert). Bei aromatischen Nitroverbindungen ist

[1] Näheres s. *J. Babička, Herles* und *Vančura* und weitere in der oben erwähnten Bibliographie.

dies jedoch nicht der Fall und es wurde nachgewiesen, daß man die Menge von Nb im Blutserum genau so bestimmen kann wie in einer reinen Lösung. Daraus ist ersichtlich, daß die Reduktion der NO_2-Gruppe im Serum durch nichts verhindert wird.

Darnach wurde untersucht, wie sich Nb im Blut in vitro verhält. Zu einer bekannten Menge ganz frischen Blutes wurden genau bekannte Mengen von Nb zugefügt, die Lösung sofort durchgemischt und zentrifugiert. Das Serum wurde in ein polarographisches Elektrolysiergefäß abpipettiert und in der bekannten Weise mittels der polarographischen Technik die Konzentration von Nb bestimmt. Es ist notwendig, in einer Wasserstoffatmosphäre zu arbeiten, da die Reduktionsstufen des im Serum anwesenden Sauerstoffes die Stufe von Nb überdecken würden. Leitet man jedoch in gewöhnlicher Weise Wasserstoff durch das Serum, so steigt dieses infolge starker Schaumbildung fast vollkommen aus dem Gefäß. Es muß daher in der Weise vorgegangen werden, daß zuerst die Luft über der Lösung durch Wasserstoff verdrängt (s. Abb. 2) und dann erst der Wasserstoff langsam durch das Serum durchgeleitet wird. Nach einiger Zeit bildet sich natürlich wieder Schaum und die Lösung beginnt aus dem Gefäß herauszusteigen. Bevor die Lösung vollständig von Sauerstoff befreit ist, verliert man in dieser Weise höchstens 1 ccm der Lösung, was jedoch auf die Analyse keinen Einfluß hat, da polarographisch die Konzentration und nicht die absolute Menge bestimmt wird.

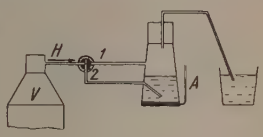


Abb. 2.

Es folgt die Beschreibung einiger Versuche:

1. Zu 10 ccm Blut wurde 0,1 ccm $^1/_{100}$ mol.-Lösung von Nb in 20% Alkohol zugefügt. Setzt man eine gleichmäßige Verteilung von Nb im Blut voraus, so wären in 1 ccm Serum 6,16 γ Nb. Polarographisch wurden 5,8 γ/ccm gefunden. Das Serum war klar und wies nur einen schwachen Geruch nach Nb auf, die Farbe des Blutes war normal.

2. Zu 10 ccm frischem Blut wurde 0,1 ccm $^1/_{1000}$ mol.-Lösung von Nb, d. s. insgesamt 12,3 γ Nb, zugefügt. In 1 ccm Serum konnte man 1,23 γ Nb voraussetzen; gefunden wurden 1,2 γ. Das Serum war hämolysiert, hatte rotbraune Farbe, wies schwach alkalische Reaktion und keinen Geruch nach Nb auf.

3. Zu 10 ccm frischem Blut wurde 0,1 ccm $^1/_{10\,000}$ mol.-Lösung von Nb, d. s. insgesamt 1,23 γ Nb zugefügt. In 1 ccm Serum konnte man 0,123 γ Nb voraussetzen; gefunden wurde 0,1 γ/ccm. Das Serum war ebenfalls hämolysiert und ohne Geruch.

Aus den angeführten Versuchen kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Mit Hilfe der polarographischen Methode kann man im Blut in vitro genau die zugefügte Menge von Nb bestimmen.

2. Nb löst sich im Blut so wie in einer anderen Flüssigkeit auf und verteilt sich nach dem Zentrifugieren gleichmäßig zwischen dem Blutkuchen und dem Serum. Um die Gesamtmenge von Nb im Blut zu ermitteln, genügt es, das Nb nur im Serum zu bestimmen.

Weiter stellte der Autor Versuche mit Kaninchen an, von denen aus der Literatur bekannt ist, daß sie gegen eine Nb-Vergiftung ziemlich empfindlich sind. Die minimale toxische Dosis ist bei ihnen 1 Millimol, d. s. 0,123 g Nb pro 1 kg Gewicht (s. *Chilian*[1] und *Aiazzi-Manzini*[2]). Bei den Versuchen[3] wurden den Tieren bekannte Mengen von Nb unter die Haut eingespritzt oder eingerieben. Im Serum des entnommenen Blutes wurde dann das Nb bestimmt.

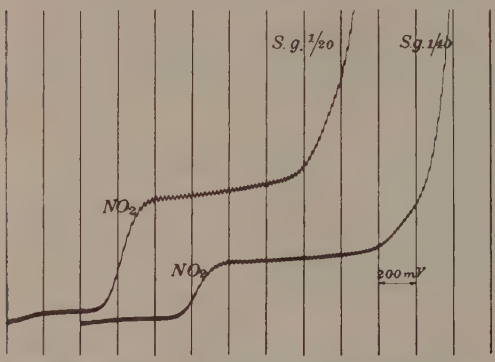


Abb. 3. Serum eines Kaninchens nach einer Injektion von 1,2 g Nb. (S. g. = Empfindlichkeit des Galvanometers.)

Durch die Tierversuche wurde gezeigt, daß man Nb im Blut lebender Tiere ebenso bestimmen kann wie in vitro. Dieser Umstand wird deshalb besonders angeführt, weil man nach Angaben in der Literatur die Bildung von Zwischenprodukten hätte erwarten können, die mit dieser Methode wahrscheinlich nicht gefunden worden wären. Aus den Versuchen ging jedoch hervor, daß man Nb auch nach langer Zeit im Blut unverändert nachweisen kann.

Zum Schluß wurde noch untersucht, ob der Gehalt von Nb im Serum in vitro nach längerer Zeit abnimmt. Dies ist von Wichtigkeit für einen eventuellen Versand von Blut zur Untersuchung in ein Laboratorium. Dem Serum wurde eine bekannte Menge von Nb zugefügt und polarographisch untersucht. Nachdem es 10 Tage in einer verschlossenen Eprouvette stehen gelassen worden war, wurde die polarographische Analyse wiederholt. Sie ergab denselben Wert wie zu Beginn des Versuches. Dieses Resultat ist auch in biologischer Hinsicht interessant, denn es ist daraus ersichtlich, daß Serum in vitro Nb nicht umzuwandeln und so unschädlich zu machen vermag, wie dies im Organismus geschieht. So

[1] *Chilian*, Über die Beeinflussung der Vergiftungen mit Nitrobenzol. Diss. Würzburg 1902.

[2] *Aiazzi-Manzini*, Arch. internat. Pharmacodynam. **26**, 247—283 (1922).

[3] Ihre nähere Beschreibung s. *J. Teisinger*, Časopis lékařů českých, č. **11**, 325—330 (1937).

erklärt sich auch die alte Erfahrung, daß sich im Blut in vitro nach Zugabe von Nb erst nach langer Zeit und in sehr geringer Menge Methämoglobin bildet. (Es handelt sich hier allerdings um das ganze Blut und nicht nur um das Serum.)

Die beschriebene polarographische Reaktion ist nicht nur für Nb spezifisch, sondern es zeigen sie auch andere Nitroderivate der aromatischen Reihe, wie Nitrotoluen und Nitrophenol, denn sie beruht auf der Reduktion der NO_2-Gruppe. Man kann in dieser Weise auch Dinitrobenzen, Dinitro- und Trinitrotoluen sowie Dinitrophenol bestimmen, deren Reduktion nur teilweise von der Reduktion von Nb abweicht.

Ein besonderer Vorteil der polarographischen Methode ist darin zu erblicken, daß man mit ihr extrem kleine Mengen von Nb im Blut nachweisen kann. Die Grenze der chemischen Erfaßbarkeit von Nb wird mit 1,5 bis 5 mg% angegeben.[1] 4 mg% sind schon eine beträchtliche Menge, bereits bei 5,8 mg% Nb im Blut wurde der Tod eines Kaninchens beobachtet.

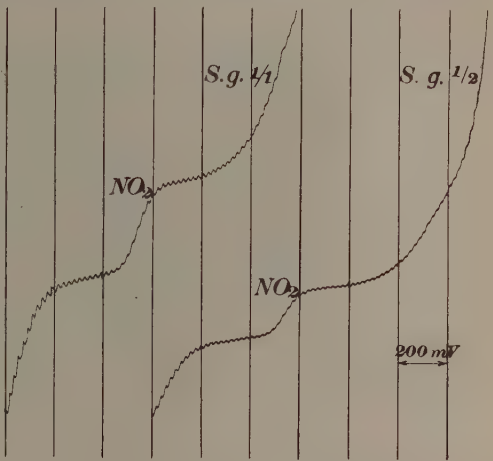


Abb. 4. Serum eines Kaninchens nach dem Einreiben von 0,12 g Nb in die Haut.

Mit Hilfe der polarographischen Methode kann man bis zu tausendfach geringere Mengen bestimmen, was von Bedeutung für die Untersuchung von Arbeitern ist, die mit Nb arbeiten und noch keine Symptome einer Vergiftung aufweisen. Man kann nicht bezweifeln, daß die Anwesenheit selbst einer geringen Menge von Nb im Blut einen schädlichen Einfluß auf den Organismus hat. Der charakteristische Geruch nach Mandeln wird als das empfindlichste Anzeichen der Anwesenheit von Nb angesehen. Man gibt an, daß Nb noch in einer Konzentration von 0,5 mg% in der Luft durch den Geruch erfaßt werden kann. Der Autor kann auf Grund seiner Versuche mit Bestimmtheit behaupten, daß dies im Falle von Blut nicht zutrifft. Es wurde ein Kaninchen beobachtet, dessen Blut einen Gehalt von 8,2 mg% besaß, und trotzdem wiesen weder das Blut noch die Organe einen Geruch nach Nb auf (s. auch die Arbeit von

[1] *J. Gadamer*, Lehrb. chem. Toxikol., Göttingen 1924. S. 345/46.

B. Niederle[1]). Die polarographische Untersuchung auf Nb erlaubt nach Ansicht des Autors die rechtzeitige Erkennung selbst der geringsten Mengen Nb im Blut. Die Tierversuche berechtigen zur Annahme, daß sich Nb auch im Blut des Menschen ähnlich verhalten wird. In der letzten Zeit wurde die Methode auch an einer zufälligen Nb-Vergiftung eines Arbeiters überprüft und, da dieser Fall auch sonst von Interesse war, wird er an anderer Stelle ausführlich beschrieben.

Der Vorteil der Methode besteht darin, daß sie für die klinische Praxis passend ist. Die chemischen Methoden sind nicht nur ihrer Art wegen wenig für die Zwecke der industriellen Medizin geeignet, sondern haben auch den Nachteil, was Nb betrifft, daß sie nur von einem geübten Chemiker durchgeführt werden können. Die polarographische Methode bietet zwar anfangs Schwierigkeiten, aber auch ein Anfänger kann binnen kurzer Zeit eingeführt werden, wie die Erfahrungen an unserer Klinik zeigen.

Zusammenfassung.

Nitrobenzen kann nach der Methode von *J. Heyrovský* im Blut quantitativ genau bestimmt werden. Die Bestimmung geringfügigster Mengen Nb im Blut ist möglich (bis 0,002 mg%). Zur Untersuchung genügen 2 ccm Serum. Durch Tierversuche wurde die Spezifität der Reaktion (Reduktion der NO_2-Gruppe) erwiesen. Die Methode ist zur periodischen Untersuchung von Arbeitern, die mit Nb oder aromatischen Nitroverbindungen arbeiten, empfehlenswert.

[1] *B. Niederle*, Časopis lékařů českých, č. **26**, 1197—1201 (1938).

Der diagnostische Wert des mikroskopischen Aschenbildes der wichtigsten heimischen Hölzer.[1]

Von

J. Kisser und **L. W. Sekyra**, Wien.

(Eingelangt am 24. Juni 1938.)

Die Unterscheidung der einzelnen Holzarten ist auf Grund ihrer makro- und mikroskopischen Merkmale im allgemeinen leicht durchzuführen. Schwierigkeiten bestehen jedoch, wenn nahe verwandte Holzarten weitgehend übereinstimmenden Bau zeigen oder die Hölzer in einem Zustand vorliegen, der eine restlose Erfassung der für die Diagnose wichtigen und charakteristischen Strukturen nicht mehr gestattet, wie bei stark zerkleinertem Holz, bei Holz- oder Sägemehl. Vor die Aufgabe, auf Grund solcher oft nur sehr spärlicher kleiner Fragmente eine sichere Diagnose zu stellen, ist die Kriminalistik nicht selten gestellt, wenn es sich darum handelt, bei Einbruchs- und Holzdiebstählen, Baumfreveln u. dgl. aus den aufgefundenen Spuren von Sägemehl oder sonstigen Fragmenten an den Kleidern, an der Säge u. a. den mutmaßlichen Täter zu überführen.

Wir haben es daher unternommen, die wichtigsten einheimischen Hölzer daraufhin zu untersuchen, wie weit sich nach kleinsten Fragmenten und den dort noch erkennbaren Struktureigentümlichkeiten eine sichere Bestimmung durchführen läßt, und haben gefunden, daß eine solche für viele Hölzer tatsächlich möglich ist.[2] Bei einer Reihe stößt man jedoch auf unüberwindliche Schwierigkeiten und da wäre es dann natürlich sehr erwünscht, weitere für die Diagnose verwertbare Merkmale zur Verfügung zu haben. In erster Linie war da an eventuell verwertbare mikrochemische Unterschiede zwischen den einzelnen Holzarten zu denken. Die Unterscheidung, ob ein Nadel- oder Laubholz vorliegt, kann mikrochemisch sehr leicht geführt werden, da die verholzten Zellwände der

[1] Eine vorläufige Mitteilung erschien unter dem gleichen Titel (Mitt. a. d. Biolog. Versuchsanst. d. Akad. d. Wiss. Wien, Nr. 279) im Anz. Akad. Wiss. Wien, Nr. 16 vom 30. Juni 1938.

[2] *J. Kisser* und *L. W. Sekyra*, Die mikroskopische Diagnose heimischer Holzarten in zerkleinertem und pulverisiertem Zustand. Arch. f. Kriminologie, **103**, 19—32 (1938).

ersteren auf die Permanganatreaktion nach *Mäule* mit einer braunen, die der letzteren mit einer roten Farbe reagieren (*E. Siersch*,[3] *O. Eichler*[4]). Allerdings sind Laub- und Nadelhölzer auf Grund ihres unterschiedlichen mikroskopischen Gefüges auch an Hand ganz kleiner Fragmente leicht auseinanderzuhalten, so daß man für diesen Zweck wohl nur in seltenen Fällen zu dieser Reaktion wird greifen müssen.

W. Ritter,[5] der sich mit der gleichen Fragestellung wie wir beschäftigte, hatte schon versucht, eine weitere Unterscheidung der einzelnen Holzarten auf mikrochemischem Wege anzubahnen. Dies war nämlich *J. Kisser*[6] schon seinerzeit bei gewissen exotischen Farbhölzern gelungen. Allerdings liegen dort die Verhältnisse wesentlich einfacher, da die reichlich vorhandenen Farbstoffe durch bestimmte Lösungs-, Fällungs- und Farbreaktionen leicht charakterisiert werden können, während den meisten einheimischen Hölzern solche typische Farbstoffe fehlen. *Ritter* konnte daher auch nur in vereinzelten Fällen positive Erfolge erzielen, wie beim Holz des Sauerdorns *(Berberis vulgaris)* durch das Berberin und bei dem der Roßkastanie *(Aesculus hippocastanum)* durch das Aesculin. Hingegen mißlang der Versuch, aus dem Holz des Goldregens *(Laburnum vulgare)* das Cytisin durch Mikrosublimation zur Darstellung zu bringen.

Auch die Mikrogaskammermethode hat *Ritter* benützt, die darauf beruht, daß Holzschnitte oder Holzpulver trocken oder mit einer geeigneten Flüssigkeit befeuchtet in einer kleinen Glaskammer bei einer Temperatur von etwa 40° der Einwirkung von Salzsäuredämpfen ausgesetzt werden. Diese Methode wurde bei Hölzern zuerst von *Kisser* (a. a. O.) zur Mikrokristallisation der Farbstoffe flavonführender Farbhölzer verwendet, später dann auch von *A. Niethammer*[7] versucht, um mit ihrer Hilfe gegebenenfalls die mikroskopisch-anatomische Holzuntersuchung zu unterstützen. Durch den Salzsäuredampf erfahren die einzelnen Hölzer Verfärbungen; die Farbtöne schwanken mehr oder weniger stark zwischen Gelb, Braun, Violett und Grau, werden aber fast alle bis zur Beendigung der Versuchsdauer (30 Minuten) mißfarbig. *Ritter* kommt daher zu dem Ergebnis, daß die Verschiedenheit und Unbeständigkeit dieser Reaktionen eine diagnostische Verwendung bei unseren einheimischen Hölzern nicht zuläßt.

Da ein großer Teil der heimischen Hölzer mehr oder minder reichlich Gerbstoffe enthält, so wäre auf diesem Wege vielleicht die Möglichkeit

[3] *E. Siersch*, Mikrochemie **4**, 188 (1926).

[4] *O. Eichler*, Fluorescenzmikroskopische Untersuchungen über Verholzung und Lignin. Inaug.-Diss. Greifswald 1935.

[5] *W. Ritter*, Beiträge zur Diagnose kleinster Mengen berindeten Holzes in zerkleinertem und pulverisiertem Zustand. Diss. Hamburg 1934.

[6] *J. Kisser*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. I, **132**, 19—33 (1924).

[7] *A. Niethammer*, Mikrochemie **8**, 53 (1930).

einer gewissen näheren Unterscheidung gegeben. So färbt sich nach *F. Hollendonner*[8] das Holz der Lärche *(Larix decidua)* nach Behandlung mit verdünnter Eisenchloridlösung braunschwarz, das der Fichte *(Picea excelsa)* hingegen grün. Solange aber die Möglichkeit einer genaueren Unterscheidung der einzelnen Gerbstoffe auf histochemischem Wege noch aussteht, kann dieser Frage kaum mit Erfolg nähergetreten werden.

Schließlich hat *Ritter* Schnitte von den verschiedenen Hölzern auch fluorescenzmikroskopisch in verschiedenen Flüssigkeiten (Wasser, Äthylalkohol, Äther, Chloroform) untersucht. Wenn auch im einzelnen oft sehr typische Fluorescenzfarben auftreten, so kann dieser Methode infolge der überaus großen Schwankungen im Gehalt an fluorescierenden Stoffen doch nur ein beschränkter diagnostischer Wert zugesprochen werden.

Nun enthalten aber eine Reihe von Hölzern in gewissen Elementen Abscheidungen von Kalkoxalatkristallen oder auch von kohlensaurem Kalk, der dann einzelne Zellen oder Zellgruppen ausfüllt. An intakten Schnitten treten diese Mineralabscheidungen meist nur sehr undeutlich hervor und entgehen dadurch leicht der Beobachtung, obwohl gerade ihre Kenntnis bei der Bestimmung von Hölzern, besonders in zweifelhaften Fällen, von Vorteil ist. Ein rascher Überblick über Vorkommen, Menge und Verteilung der mineralischen Abscheidungen in einem Gewebe läßt sich in einfachster Weise durch Veraschung gewinnen, weshalb schon *K. Ohara*[9] diese Methode mit Erfolg zur Charakterisierung verschiedener technisch verwendeter Hölzer heranzog. *Ohara* hat dabei auch eine stattliche Reihe heimischer Hölzer untersucht. Wir haben nun die Befunde *Ohara*s nachgeprüft und fast durchwegs bestätigen können, ferner auch die von ihm nicht untersuchten Hölzer geprüft, so daß wir nun in der Lage sind, eine geschlossene Übersicht über das Aschenbild der wichtigsten heimischen Hölzer zu geben. Bezüglich der Methodik der Veraschung sowie der Präparation der Aschen sei auf die zusammenfassende Bearbeitung dieser Methode von *J. Kisser*[10] hingewiesen.

Im folgenden sind bei den einzelnen, nach Pflanzenfamilien geordneten Holzarten die Ergebnisse der Aschenuntersuchung zusammengestellt.

Salicaceen (Weidengewächse).

Salix alba (Silberweide): aus vielen zusammengeschmolzenen Kristallen bestehende langgestreckte Stäbchen; nach *Ohara* reichlich, nach unseren Befunden nur spärlich.

---

[8] *F. Hollendonner*, zit. nach *J. v. Wiesner*, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. 4. Aufl., Bd. I. Leipzig 1928.

[9] *K. Ohara*, Denkschr. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl. **100**, 301 (1926).

[10] *J. Kisser*, Methodik der Herstellung pflanzlicher Aschenbilder und Kieselskelette sowie von Anthrakogrammen, in: *E. Abderhalden*, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. XI, Teil 4. S. 193—236. Wien-Berlin 1931.

Salix caprea (Sal- oder Palmweide): nach *Ohara* Drusen sehr reichlich (Durchm. 6,8 bis 20 μ); wir konnten keine Kristalle feststellen.
Salix fragilis (Bruchweide): Kristalldrusen (Durchm. 13,6 bis 23 μ) reichlich.
Populus alba (Silberpappel): Kristallreihen (Strangparenchymtypus) aus 3 bis 32 Einzelkristallen (vorwiegend monokline Rhomboeder) (max. Kantenlänge 10 μ), sehr selten; nach starkem Glühen schmelzen die Kristalle zu langen Stäbchen zusammen. In den Markstrahlzellen zerstreut Drusen.
Populus nigra (Schwarzpappel): keine charakteristische Struktur.
Populus tremula (Zitterpappel, Espe): keine charakteristische Struktur.

Juglandaceen (Walnußgewächse).
Juglans regia (Walnußbaum): sehr reichliche Abgüsse des Holzparenchyms (23 bis 57,8 μ lang, 10 bis 13,6 μ breit), ferner der Markstrahlzellen (34 bis 68 μ lang, bis 8,1 μ breit, 3 bis 4, meist 3 Zellen hoch) und der Thyllen (Durchm. 51 bis 68 μ); Überkreuzungen der Holzparenchym- und Markstrahlabgüsse sehr häufig. Wir fanden häufig die Asche intensiv braun gefärbt, ferner an sehr vielen Stellen größere Gruppen schwer verbrennbarer schwarzer Kugeln.

Betulaceen (Birkengewächse).
Betula verrucosa (Weißbirke): nach *Ohara* keine charakteristische Aschenstruktur; wir fanden jedoch Drusen (10 bis 13 μ Durchm.) einzeln, in Gruppen oder kurzen Reihen zu 2 bis 5 (meist 2) nicht selten.
Alnus glutinosa (Schwarzerle): keine charakteristische Struktur.
Alnus incana (Weiß- oder Grauerle): keine charakteristische Struktur.
Corylus avellana (gemeine Hasel): keine charakteristische Struktur.
Carpinus betulus (Hain- oder Weißbuche): Einzelkristalle (oft nur unvollkommen ausgebildet und wenig charakteristisch) selten, in Gruppen oder Reihen zu 3 bis 4 (Markstrahltypus) (max. Kantenlänge 27 μ).

Fagaceen (Buchengewächse).
Castanea sativa (Edelkastanie): Einzelkristalle (max. Kantenlänge 12,2 μ), auch Zwillinge, meist zerstreut, aber auch in Reihen zu 4 bis 8; nach *Ohara* nur sehr selten, nach unseren Beobachtungen häufig.
Fagus silvatica (Rotbuche): keine charakteristische Struktur.
Quercus pedunculata (Stiel- oder Sommereiche): Einzelkristalle und Drusen, nach *Ohara* spärlich, nach unseren Befunden häufig. Strangparenchymtypus; Einzelkristalle (Kombinationen von Pinakoid, Klinodoma und Prisma überwiegen, Zwillinge sehr häufig) (max. Kantenlänge 10 bis 24,3 μ) zerstreut und in Reihen zu 2 bis 13, oft durch Verschmelzungen lückenlos zu Stäbchen zusammengeschlossen. Größere und kleinere Drusen (Durchm. 10 bis 17 μ) zerstreut oder in Reihen zu 2 bis 5.
Quercus sessiliflora (Trauben- oder Wintereiche): Einzelkristalle spärlich, zerstreut oder in Reihen von 1 bis 19, meist 2 bis 8 (max. Kantenlänge 19 μ, doch in den einzelnen Kristallreihen von sehr verschiedener Größe, Zwillinge vorhanden); Drusen selten (Durchm. 10 bis 17 μ). Form und Größe der Kristalle im allgemeinen wie bei *Qu. pedunculata*, doch weniger auffallend als dort.
Quercus cerris (Zerreiche): Einzelkristalle spärlich, in Reihen zu 6 bis 7, meist 2 bis 3 Kristalle zusammengedrängt; Drusen sehr selten. Form und Größe der Kristalle wie bei *Qu. pedunculata*.

Ulmaceen (Ulmengewächse).

Ulmus campestris (Feldulme): Abgüsse der verschiedensten Elemente, und zwar: der Parenchymzellen mit den Tüpfelräumen (isodiametrisch oder etwas gestreckt, 34 bis 35 μ breit), der Ersatzfasern (selten), der Markstrahlen, 3 bis 5 Zellen hoch (6,8 bis 13,6 μ breit, bis 24,3 μ hoch); Fragmente der Gefäßwände von unregelmäßigem Umriß mit spindelförmigen Tüpfeln. Abgüsse der die Gefäße begleitenden Parenchymzellen nach *Ohara* am häufigsten, nach unseren Befunden die der Markstrahlen, während die der übrigen Elemente spärlich und nicht immer leicht festzustellen sind.

Ulmus scabra (Bergulme): Abgüsse von Thyllen und langgestreckten Parenchymzellen sehr selten. In der Nähe des Markes Einzelkristalle, meist zu 4 in einer Reihe, jedoch sehr selten; Strangparenchymtypus.

Berberidaceen (Sauerdorngewächse).

Berberis vulgaris (Sauerdorn, Berberitze): keine charakteristische Struktur.

Saxifragaceen (Steinbrechgewächse).

Ribes rubrum (Johannisbeere): keine charakteristische Struktur.

Ribes aureum (Gold-Johannisbeere): keine charakteristische Struktur.

Platanaceen (Platanengewächse).

Platanus orientalis (morgenländische Platane): große Einzelkristalle (max. Kantenlänge 30 μ), sehr reich in den großen Markstrahlen (Markstrahltypus), sonst spärlich.

Platanus occidentalis (abendländische Platane): wie *Pl. orientalis*.

Rosaceen (Rosengewächse).

Crataegus oxyacantha (gem. Weißdorn): Einzelkristalle (max. Kantenlänge 14,8 μ) häufig, in Reihen zu 2 bis 9, meist 4 bis 6; Strangparenchymtypus; manchmal 2 Kristallreihen dicht nebeneinander.

Crataegus monogyna (eingriffeliger Weißdorn): Einzelkristalle ziemlich häufig (max. Kantenlänge 19 μ), in Reihen zu 2 bis 13 (meist um 6), ferner auch in kleinen Gruppen oder einzeln; Strangparenchymtypus.[11]

Pirus malus (Apfelbaum): Einzelkristalle (auch Zwillinge) nicht selten, zerstreut oder in Reihen zu 5 bis 17, meist 5 bis 6 (max. Kantenlänge 22 μ, max. Länge 30 μ). Drusen wurden von *Ohara* nicht beobachtet; wir fanden in einer Probe von Apfelholz ebenfalls keine Drusen, in einer anderen jedoch reichlich, entweder einzeln, in kleinen Gruppen oder Reihen zu 2 bis 8, oft mehrere Reihen dicht nebeneinander.

Pirus communis (Birnbaum): nach *Ohara* Einzelkristalle selten, entweder in Reihen zu 5 bis 7 (Strangparenchymtypus) oder vereinzelt auch in den Markstrahlen; manchmal Kristalldrusen. Wir konnten dagegen Einzelkristalle (selten Zwillinge) in Reihen zu 2 bis 11, meist 4 bis 5 (max. Kantenlänge 23 μ) häufig finden, jedoch keine Drusen.

Prunus avium (Vogelkirsche, Süßkirsche): Einzelkristalle reichlich, zerstreut, in Gruppen (bis zu 4) oder in Reihen zu 2 bis 6, meist 2 bis 4; Strangparenchym-Markstrahl-Typus; manchmal beide Kristallreihen gekreuzt (max. Kantenlänge 36 bis 38 μ); sehr charakteristisch die oft auftretenden Zwillinge nach Pinakoid, die Durchwachsungen der Prismen oder zwei mit den verschiedenen Kanten aufeinanderliegende Kristalle;

[11] *Ohara* hat eine nicht näher bezeichnete *Crataegus*-Art untersucht und bei dieser keine charakteristische Aschenstruktur gefunden.

weniger häufig Drusen aus grobkörnigen Kristallen, einzeln oder in Reihen (häufigster Durchm. 10 bis 11 μ, max. Durchm. 17,6 μ).

Prunus armeniaca (Aprikose, Marille): größere und kleinere Einzelkristalle (max. Kantenlänge 10,8 μ) häufig, zerstreut oder in ganz kurzen Reihen (meist nur zu 2); Drusen vereinzelt und spärlich (max. Durchm. 35 μ, meist $\pm$ 20 μ).

Prunus cerasus (Sauerkirsche, Weichsel): zahlreiche monokline Einzelkristalle (Zwillinge häufig) einzeln oder seltener zu 2 (max. Kantenlänge 21,6 μ); spärliche große Drusen (Durchm. 13,5 bis 37,8 μ) einzeln oder selten in kurzen Reihen bis zu 3.

Prunus domestica (Zwetschke, Pflaume): Einzelkristalle sehr selten; häufig größere und kleinere Drusen (Durchm. 10 bis 34 μ, meist 20 bis 24 μ) einzeln, in größeren oder kleineren Gruppen oder in Reihen zu 2 bis 5, meist 2 bis 3; oft zwei Kristallreihen dicht nebeneinander liegend.

Prunus padus (Traubenkirsche): Einzelkristalle (monokline Rhomboeder) sehr selten (max. Kantenlänge 23,8 μ).

Prunus persica (Pfirsich): zahlreiche verschieden große Drusen (Durchm. 8,8 bis 18,9 μ), zerstreut, aber meist in Reihen zu 2 bis 5; vielfach liegen die Reihen dicht nebeneinander; Größenunterschiede der Drusen in den einzelnen Reihen oft bedeutend und auffallend (z. B. 8,8, 10,8, 16,2, 18,9 μ in den Reihen).

Rosa canina (Hundsrose, Heckenrose): keine charakteristische Struktur.

Sorbus aucuparia (gemeine Eberesche, Vogelbeere): keine charakteristische Struktur.

Sorbus torminalis (Elsbeere): keine charakteristische Struktur.

Leguminosen (Hülsenfrüchtler).

Laburnum vulgare (Goldregen): keine charakteristische Struktur.

Robinia pseudacacia (Robinie, falsche Akazie): Einzelkristalle (vielfach Zwillinge) reichlich, zu 2 bis 14 oder noch mehr in sehr zahlreichen und langen Reihen (Strangparenchymtypus); 2 bis 6 Kristallreihen dicht nebeneinander zu breiten Bändern gruppiert; zwischen den Rändern häufig Querreihen von Einzelkristallen (Markstrahltypus), meist liegen 2 bis 3 Kristalle dicht nebeneinander (max. Kantenlänge 13,5, meist etwa 10 μ).

Simarubaceen (Götterbaumgewächse).

Ailanthus glandulosa (drüsiger Götterbaum): keine charakteristische Struktur.

Buxaceen (Buchsbaumgewächse).

Buxus sempervirens (Buchsbaum): keine charakteristische Struktur.

Aquifoliaceen (Stechpalmengewächse).

Ilex aquifolium (gemeine Stechpalme): keine charakteristische Struktur.

Celastraceen (Spindelbaumgewächse).

Evonymus europaea (Spindelbaum): große Drusen (bis 34 μ Durchm.) sehr selten.

Staphyleaceen (Pimpernußgewächse).

Staphylea pinnata (gemeine Pimpernuß): keine charakteristische Struktur.

Aceraceen (Ahorngewächse).

Acer campestre (Feldahorn): Einzelkristalle (meist monokline Rhomboeder, auch Zwillinge) spärlich, zerstreut oder häufiger in Reihen zu 3 bis 8,

meist 3 bis 4 (Strangparenchymtypus), max. Kantenlänge 15 μ; ferner Abgüsse von Gefäßen mit sehr deutlicher Struktur und Tüpfelung.
Acer platanoides (Spitzahorn): keine charakteristische Struktur.
Acer pseudoplatanus (Bergahorn): keine charakteristische Struktur.

Hippocastanaceen (Roßkastaniengewächse).
Aesculus hippocastanum (gemeine Roßkastanie): keine charakteristische Struktur.

Rhamnaceen (Kreuzdorngewächse).
Rhamnus cathartica (gemeiner Kreuzdorn): Einzelkristalle (meist monokline Rhomboeder, selten Zwillinge) und Drusen sehr spärlich, zerstreut. Überaus häufig H- oder O-förmige Ablagerungen in den Gefäßen (Breite oder Durchmesser 13,6 bis 17 μ), manchmal mit nadelförmigen Kristallen, gelegentlich sternförmig gruppiert, im allgemeinen selten. Sehr selten Abgüsse der Parenchymzellen und Fasern.
Rhamnus frangula (gemeiner Faulbaum): Einzelkristalle (monokline Rhomboeder) sehr selten; überaus häufig H- oder O-förmige Ablagerungen in den Gefäßen (10 bis 27 μ), sehr selten Abgüsse von Markstrahl- und angrenzenden Parenchymzellen; nadelförmige Kristalle manchmal bandartig vereinigt.

Vitaceen (Rebengewächse).
Vitis vinifera (echter Weinstock): *Splintholz*: keine charakteristische Struktur. *Kernholz*: kürzere oder längere Abgüsse der mit Thyllen erfüllten Gefäße (11 bis 30 μ breit) von schaumiger Struktur mit deutlichen Abdrücken der 13 bis 16 μ breiten Hoftüpfel; ferner in den Gefäßen eigenartige gelbbraune, aus mehreren parallellaufenden, spindelförmigen Kristallen bestehende Gebilde mit deutlichen Abdrücken der Hoftüpfel; Raphidenbündel reichlich.

Tiliaceen (Lindengewächse).
Tilia parvifolia (kleinblättrige oder Winterlinde): keine charakteristische Struktur.
Tilia grandifolia (großblättrige oder Sommerlinde): keine charakteristische Struktur.

Araliaceen (Efeugewächse).
Hedera helix (gemeiner Efeu): zahlreiche Drusen von wechselnder Größe (max. Durchm. 43,2 μ) in Längsreihen, diese vielfach dicht nebeneinander liegend (Strangparenchymtypus); Größenunterschied zwischen den Drusen einzelner Reihen oft auffallend groß.

Cornaceen (Hartriegelgewächse).
Cornus sanguinea (gemeiner Hartriegel): Splintholz: keine charakteristische Struktur; Kernholz: Abgüsse von Gefäßen (bis 54 μ Durchm.), von einzelnen oder zu einigen vereinigten Markstrahlzellen (6,8 μ breit und 27 bis 34 μ lang), ferner von Ersatzfasern, meist kurz, manchmal auch sehr lang, aus 1 bis 3 Zellen bestehend, mit Abgüssen der Linsenräume der Tüpfel.
Cornus mas (Kornelkirsche, Dirndlstrauch): Splintholz: keine charakteristische Struktur.

Oleaceen (Ölbaumgewächse).
Fraxinus excelsior (gemeine Esche): keine charakteristische Struktur.

Ligustrum vulgare (gemeine Rainweide, Liguster): keine charakteristische Struktur.
Syringa vulgaris (gemeiner Flieder): keine charakteristische Struktur.

Caprifoliaceen (Geißblattgewächse).

Sambucus nigra (schwarzer Hollunder): keine charakteristische Struktur, jedoch sehr viele intensiv schwarze, schwer verbrennbare Kugeln von 3 bis 8 μ Durchm., unregelmäßig verteilt.
Viburnum lantana (wolliger Schneeball): keine charakteristische Struktur.
Viburnum opulus (gemeiner Schneeball): keine charakteristische Struktur.

Unter den 62 untersuchten einheimischen Holzarten sind nun eine ganze Reihe, deren Aschenbild keine charakteristischen Strukturen aufweist, insgesamt 29, und zwar:

Acer platanoides
„ *pseudoplatanus*
Aesculus hippocastanum
Ailanthus glandulosa
Alnus glutinosa
„ *incana*
Berberis vulgaris
Buxus sempervirens
Cornus mas
Corylus avellana
Fagus silvatica
Fraxinus excelsior
Ilex aquifolium
Laburnum vulgare
Ligustrum vulgare
Populus nigra
„ *tremula*
Ribes aureum
„ *rubrum*
Rosa canina
Sambucus nigra
Sorbus aucuparia
„ *torminalis*
Staphylea pinnata
Syringa vulgaris
Tilia grandifolia
„ *parvifolia*
Viburnum lantana
„ *opulus*

Bei den übrigen 33 Holzarten sind mehr oder minder reichlich Kristalle, bzw. sonstige mineralische Abscheidungen in der Asche nachzuweisen; sie lassen sich in nachstehende vier Gruppen zusammenfassen:[12]

I. Nur Einzelkristalle vorhanden.

Carpinus betulus (E.K. selten).
Castanea sativa (E.K. häufig ?).
Crataegus monogyna (E.K. ziemlich häufig).
„ *oxyacantha* (E.K. häufig).
Platanus orientalis (E.K. häufig).
„ *occidentalis* (E.K. häufig).
Populus alba (E.K. sehr selten).
Prunus padus (E.K. sehr selten).
Robinia pseudacacia (E.K. reichlich).
Salix alba (E.K. zu Stäbchen zusammengeschmolzen, reichlich ?).

[12] E.K. = Einzelkristalle, Dr. = Drusen, Abg. = Abgüsse; bei den einzelnen Holzarten ist ferner auch die Reichlichkeit dieser Bildungen kurz vermerkt. Ein Fragezeichen (?) hinter der Kristallart oder der Bezeichnung der Häufigkeit des Vorkommens bedeutet, daß die vorliegenden Befunde widersprechend sind.

II. Nur Drusen vorhanden.

Betula verrucosa (Dr. nicht selten ?).
Evonymus europaea (Dr. sehr selten).
Hedera helix (Dr. zahlreich).
Prunus persica (Dr. zahlreich).
Salix caprea (Dr. sehr reichlich ?).
„ *fragilis* (Dr. reichlich).

III. Einzelkristalle und Drusen vorhanden.

Pirus communis (E.K. häufig ?, Dr. selten ?).
„ *malus* (E.K. nicht selten, Dr. reichlich ?).
Prunus armeniaca (E.K. häufig, Dr. spärlich).
„ *avium* (E.K. reichlich, Dr. weniger reichlich).
„ *cerasus* (E.K. zahlreich, Dr. spärlich).
„ *domestica* (E.K. sehr selten, Dr. häufig).
Quercus cerris (E.K. spärlich, Dr. sehr selten).
„ *pedunculata* (E.K. und Dr. häufig ?).
„ *sessiliflora* (E.K. spärlich, Dr. selten).

IV. Abgüsse verschiedener Zellelemente allein oder neben Kristallen.

Acer campestre (Abg. der Gefäße, E.K. spärlich).
Cornus sanguinea (nur im Kernholz: Abg. von Gefäßen, Markstrahlen und Ersatzfasern).
Juglans regia (Abg. von Markstrahl- und Holzparenchymzellen, ferner von Thyllen, zahlreich).
Rhamnus cathartica (Abg. von Fasern und Parenchymzellen sehr selten, häufig H- und O-förmige Ablagerungen in den Gefäßen, nadelförmige Kristalle selten, E.K. und Dr. sehr spärlich).
Rhamnus frangula (Abg. von Markstrahl- und Parenchymzellen sehr selten, H- und O-förmige Ablagerungen in den Gefäßen überaus häufig, E.K. sehr selten, nadelförmige Kristalle vorhanden).
Ulmus campestris (Abg. der Parenchymzellen und Markstrahlen am häufigsten, der anderen Elemente spärlich, Fragmente von Gefäßwänden vorhanden).
Ulmus scabra (Abg. von Parenchymzellen und Thyllen sehr selten, E.K. sehr selten, nur in der Nähe des Markes).
Vitis vinifera (nur im Kernholz: Abg. der Gefäße reichlich, spindelige Kristalle in den Gefäßen reichlich, Raphiden reichlich).

Eine weitere Charakterisierung der in vorstehenden Gruppen nach dem Aussehen ihres Aschenbildes zusammengefaßten Hölzer ist durch die Art der Anordnung der Kristalle möglich, ob sie einzeln, in Gruppen oder Reihen liegen, ferner ob es sich im letzteren Falle um Kristalle des Holzparenchyms (Strangparenchymtypus) oder der Markstrahlen (Markstrahlentypus) oder um beides gleichzeitig (Strangparenchym-Markstrahl-Typus) handelt, ferner durch ihre Menge, ihr Aussehen und ihre Größe. *Ohara* (a. a. O.) hat, aufbauend auf das Aschenbild, für die von ihm untersuchten technisch verwendeten Hölzer einen Bestimmungsschlüssel aufgebaut. Ein solcher ist allerdings nur dann möglich, wenn größere Holzproben zur Verfügung stehen, denen entsprechende Schnitte zur Ver-

aschung entnommen werden können. Liegen jedoch nur kleine Fragmente oder Spuren von Säge- oder Holzmehl vor, so verschwinden viele für die genaue Bestimmung wichtige Details. Trotzdem aber ist auch hier vielfach das Vorhandensein oder Fehlen bestimmter Aschenbestandteile und ihre Lagerung einwandfrei festzustellen und vermag dann in kritischen Fällen wertvolle Fingerzeige zu geben.

Zusammenfassung.

Von den wichtigsten einheimischen Hölzern wurden die Aschenbilder mikroskopisch untersucht und ihre Struktureigentümlichkeiten festgehalten, wobei durch die Untersuchungen von *Ohara* bereits eine sehr wertvolle Grundlage geschaffen war.

Von den 62 untersuchten Holzarten besitzen 29 keine charakteristische Aschenstruktur, 10 zeigen in der Asche nur Einzelkristalle (ehemals Calciumoxalat), 6 nur Drusen, 9 sowohl Einzelkristalle als auch Drusen und 8 Abgüsse verschiedener Zellelemente, allein oder neben Kristallvorkommen.

Das Aschenbild vieler Hölzer ist durch sehr charakteristische Strukturen ausgezeichnet, so daß es bei der Bestimmung von Hölzern, besonders auch im zerkleinerten Zustand, wertvolle Anhaltspunkte zu liefern vermag.

Hygroscopic Substances in Microanalysis

Part II.

New Techniques for Drying and Weighing Liquids, Applicable to Micro Preparative Work

By

H. K. Alber

Microchemical Department, Biochemical Research Foundation of the Franklin Institute, Philadelphia, Pa., U. S. A.

(Eingelangt am 27. Juni 1938.)

Introduction

Comparative investigations are in progress on the use of various decigram, centigram and milligram procedures in systematic qualitative organic microanalysis.[1] Many of the substances encountered are liquid compounds which must be identified not only by their physical constants, e. g., boiling point, specific gravity, refractive index, viscosity, but also by their elementary analysis. The latter is necessary in order to establish the amounts of by-products, moisture, and impurities, which may influence the physical constants of the substance, or the calculated yield of the method of preparation.

The greatest difficulty is encountered in working with hygroscopic substances, as has been described for solids.[2] If the substances are hygroscopic liquids, the analytical results obtained are usually far from the theoretical, unless the samples have been handled in a special manner during the weighing and transfer to the reaction vessel. Very few references are found in the literature concerning the handling of hygroscopic liquids in the range of 10 to 20 μl. as compared with the numerous investigations on hygroscopic solid substances.

The present experimental work was carried out as a part of a study of the efficiency of various preparative microtechniques, e. g., with respect

[1] *H. K. Alber*, Paper presented at the *Organic Symposium of the American Chemical Society*, Richmond, Va., December 1937; Mikrochemie **24**, 97 (1938). — *H. K. Alber* and *J. Harand*, Journ. Franklin Inst. **224**, 729 (1937); see pp. 730/31.

[2] *H. K. Alber*, Part I of this series. Mikrochemie, **25**, 47 (1938).

to completeness of reactions and removal of by-products, solvents or wash liquids. In many cases the last steps of these techniques are the drying and weighing of hygroscopic liquids for the quantitative elementary analysis. A separate presentation of this part of the work seemed warranted. However, these observations are by no means complete, but represent at least some new aspects in dealing with hygroscopic liquids in qualitative and quantitative micro procedures.

The relative hygroscopicity of liquids cannot be described in the same way as used for solids (see footnote 2, p. 167). In the case of solids, the proposed grading demands free contact of a 5 mg. sample with moist air for a given time and gravimetric determination of the increase in weight. If liquid samples, however, are exposed under similar conditions, deceptive weighings will result, due to the higher vapor pressure of the liquids as compared to the solids. Controlling the conditions seems possible, but this would develop a procedure too complicated and impractical for general purposes. The terms "low" or "high" hygroscopicity, as well as the comparisons with the types *A*, *B*, and *C* of solid samples (see footnote 2, p. 167), are derived in this article from the general behavior of the substance during a complete drying procedure which may include some other factors besides the hygroscopicity. Especially in the qualitative identification of organic compounds the microanalyst handles substances with unknown properties, so that the values for hygroscopicity in the literature are not applicable.

The general technique of weighing non-hygroscopic liquid samples in weighing capillaries is assumed to be well known.[3] To obtain the most favorable results in weighing hygroscopic liquids, a few important rules must be observed in the preparation of these capillaries: They must be drawn out freshly from soft glass tubing, and kept in desiccators over P_2O_5 or anhydrone. The dimensions should be chosen in accordance with *a*) vapor pressure, and *b*) volume of the liquid sample; the latter depends on the density, percentage of the constituent sought, and method of its determination. Microanalysts are familiar with the use of potassium chlorate fused to the bottom of the weighing capillaries as in the case of the nitrogen-*Dumas* or carbon and hydrogen determinations, whereas, of course, ammonium nitrate must be used in halogen and sulfur determinations.[4] The weighing

[3] *H. Roth* and *E. B. Daw*, Quantitative Organic Microanalysis of *Fritz Pregl*, pp. 51/52. Philadelphia 1937.

[4] The use of potassium chlorate in the sulfur determination by *Pregl*'s combustion procedure is objectionable, although some textbooks on microanalysis recommend it. For instance, experiments with mercaptans show that enough potassium sulfate is formed inside the capillary to render results which are from 1 to 5% too low in sulfur content. Recent investigations indicate that even with ammonium nitrate some residual sulfate is formed

capillaries should be handled, wherever possible, with capillary forceps,[5] or with chamois protected fingers.

In the procedure of *Pirsch*[6] for liquids with high vapor pressure, e. g., ethyl ether or methyl alcohol, the open end of the weighing capillary is drawn out to a length of 20 to 30 mm. It has been found that the inner diameter of this fine end should measure between 0,03 and 0,05 mm. Although it is not sealed, the fine capillary completely prevents evaporation, and even the influence of moisture from the air during the necessary manipulations in weighing is negligible. (The sealing of weighing capillaries containing liquids of high vapor pressure is not recommended, since on opening the capillary, liquid is frequently blown out.) The measuring of small diameters, such as those within the above range, is best carried out under the microscope with a special capillary clamp[7] serving as holder for the weighing capillaries.

In handling hygroscopic liquids, three important steps may be differentiated:[7] first, the drying of the liquid; second, the separation of the drying agent from the liquid sample; and third, the weighing of the liquid sample while still protected from moisture. The selection of the most suitable technique for the first and second steps depends on the amount of sample available, on the properties, and on the purity of the organic compound; whereas the technique of the third step remains the same in nearly all cases.

Six different procedures suitable for general practise have been chosen from test experiments with a series of standard liquids and samples derived from certain research problems. From the following description, the best procedure for a given organic liquid may be chosen with considerable assurance of success and only a small possibility of unexpected loss of exiguous substances.

According to the accepted nomenclature the designation "micro amounts" is used correctly in micro preparative work, even if experiments are carried out with 0,5 g. of the liquid.[8] Therefore, work with decigrams of sample is included under the heading of the centigram procedures.

---

in the capillaries, which causes a certain loss. The weighing capillary should therefore be washed with dilute HCl (1:200) after crushing it in a centrifuge cone. This complicates the procedure and introduces the possibility of contaminating the $BaSO_4$-precipitate with pieces of glass, but it seems the only way to avoid loss of sulfate in the analysis of liquids.

[5] *H. K. Alber*, Mikrochemie **18**, 92 (1935).

[6] *J. Pirsch*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 865 (1932).

[7] *H. K. Alber*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 348 (1938); this presents an improvement over *F. Emich*'s capillary clamp, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., p. 86. München 1931. — See also *H. K. Alber*, Mikrochemie **14**, 219 (1933).

[8] *A. Soltys*, Mikrochemie, *Molisch*-Festschrift, 398 (1936).

Centigram procedures

1. *Centigram procedure in micro centrifuge cones:* In a micro centrifuge cone of 0,5 or 1 ml. capacity, the hygroscopic liquid is treated directly with a drying agent, which in this case must be insoluble in the liquid.[9] (In micro preparative work, the reaction products are usually collected in such cones, and the removal of the moisture or by-products is carried out in the same way.) The drying agent is separated by centrifuging it to the bottom, where it remains during the following manipulations. The centrifuge cone is placed into a small test tube with side arm, Fig. 1, and is held in an upright position by means of a cork or a wire support. To bring about faster drying of the liquid, the test tube is evacuated or even heated.

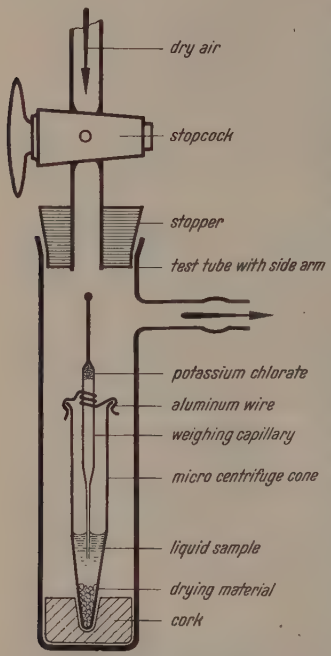


Figure 1. Automatic procedure for filling the weighing capillary with the liquid sample by means of test tube with side arm. Approximately $^2/_3$ natural size.

An aliquot portion of the dried liquid is transferred into a weighing capillary by means of an *automatic filling technique*, which is somewhat similar to a technique described by *Lindner*,[9] but was developed independently (1933): After weighing the weighing capillary on the microchemical balance, an aluminum wire, 40 to 50 mm. long and 0,5 mm. in diameter, is wound around the wide, middle part; the ends of the wire are bent over the rim of the centrifuge cone so that the capillary is held in a vertical position (Fig. 1). The fine end of the capillary should not touch the drying medium on the bottom. The test tube is evacuated, whereby air bubbles escape from the open tip of the capillary. The drying is continued over the necessary period of time, and dry air is then allowed to enter through the stopcock, so that the liquid rises slowly to the upper end of the weighing capillary. If the capillary tip has previously been adjusted to extend from two to three mm. below the surface of the liquid, an air bubble will follow the liquid and act as a seal. The weighing capillary is quickly taken out of the test tube by means of the wire, cleaned, sealed, and after removal of the wire,

[9] *J. Lindner*, Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, p. 350. Berlin 1935.

weighed again, thus giving the weight of the liquid sample. For results obtained with this procedure see experiments 1 and 2, Table II.

2. *Centigram procedure in capillaries*: – For centigram samples in the lower range (10 to 25 mg.), capillary tubes of 2 to 4 mm. inner diameter and 15 mm. length are substituted for the micro centrifuge cones. If these capillary tubes are made so that the sealed end is pointed, any fine, powdery, drying agent can then be centrifuged to the bottom and the supernatant liquid safely removed without being contaminated by the drying agent. Experiments 3 and 4, Table II, show the efficiency of this procedure.

It is common knowledge that the vessels in the drying procedures of hygroscopic liquids must be designed with the smallest possible surface area for a given volume of liquid. Therefore, even small changes in the form of the micro centrifuge cone offer certain advantages. *Benedetti-Pichler* and *Spikes*[10] describe cones with a uniform cylindrical end of 1 or 2 mm. bore and 20 mm. length, and an upper part of 6 to 10 mm. width. The surface is reduced to a minimum, and manipulations made easier, e. g., the weighing capillary no longer needs a special support but rests safely on the shoulder between cylindrical end and wider upper portion. In addition, the fine tip of the weighing capillary can be adjusted in length so that it dips into the liquid sufficiently to obtain a predetermined height of liquid column. Since the density of the liquid and the diameter of the cylindrical end are known, the amount of liquid sample taken for an analysis is estimated without difficulty. Experiments showed that these centrifuge cones find their best application with centigram samples in the lower range (experiments 5 and 6, Table II).

3. *Centigram procedure in distilling flask:* If the drying agent is partly soluble in the liquid, or a complete separation of both becomes advisable for other reasons, the liquid is best removed by distillation. The micro fractionation apparatus of *Alber*[11] is most convenient for the amounts of material under consideration, i. e., 10 to 500 μl. Both liquid and drying agent are placed in the bulb of the distilling flask, and, if necessary, the drying is hastened by applying a vacuum. The weighing capillary of known weight is placed into the knee of the bent side-arm in such a manner that the open end of the capillary touches the lowest part of this receptacle. An aluminum wire may be used to hold the capillary in the correct position, but usually this precaution is unnecessary. The safety tube, filled with a drying agent, is placed into the ground joint of the side arm, and the distillation carried out according to the original directions.[11] The freshly

---

[10] *A. A. Benedetti-Pichler* and *W. F. Spikes*, Mikrochemie, *Molisch*-Festschrift, 3 (1936). The same cylindrical cones have been used by the author for semi-quantitative estimations in qualitative organic elementary analysis (footnote 1).

[11] *H. K. Alber*, Ztschr. analyt. Chem. **90**, 100 (1932). See also the apparatus of *A. Soltys* (footnote 8), which may be used if the form of the receptacle is slightly changed.

distilled sample collects in the lowest portion of the side arm and surrounds the fine tip of the weighing capillary. Any contact of the distillate with moist air is prevented by the safety tube. For transferring the liquid into the weighing capillary, the distillation apparatus is first evacuated, and then dry air allowed to enter slowly through the safety tube, whereby the liquid rises into the weighing capillary. This step of the procedure is followed by a careful cleaning of the outside walls of the weighing capillary, sealing, and weighing. It is obvious that a number of fractions can be collected in this manner and tested for purity or identity. The receptacle should be carefully cleaned before another fraction is taken. The efficiency of this drying procedure is indicated by experiments 7, 8, 9 and 10, Table II.

Distillation under reduced pressure may be carried out in the same apparatus, which for this purpose is supplied with a vacuum capillary (see footnote 11, p. 171). The filling of the weighing capillary with the distillate is accomplished automatically by breaking the vacuum.

Milligram procedures

In much of the extensive work now in progress on vitamins, hormones, natural products, etc., the small amount of material available frequently necessitates the application of milligram procedures in preparative or analytical work. In the micro techniques of *Emich*[12] and *Fuchs*,[13] in various extraction procedures,[14] or in the isolation of small amounts of liquids from tissues,[15] one deals with milligram samples in the lower range. The first two of the following procedures differ in the method of drying and separation of drying material from the dried sample, but the final step, i. e., the automatic filling of the weighing capillary, is the same. The differentiation in the milligram procedures was made for their use with the qualitative technique, since the choice of the procedure depends so much on the preliminary treatment.

1. *Milligram procedure without distillation:* The liquid sample to be dried is transferred to a capillary tube of 1 to 2 mm. inner diameter and 15 mm. length. A piece of cork serves as holder in the test tube with side arm (Fig. 1). The drying material is placed around the capillary tube, for with these small volumes too great a loss of substance may result from direct contact. After evacuation, the system is allowed to stand for

[12] *F. Emich* and *F. Schneider*, Microchemical Laboratory Manual. New York 1932.

[13] *A. Fuchs*, Monatsh. Chem. **43**, 129 (1922).

[14] Preliminary experiments with *W. G. Batt*, not yet published. See footnote 1 and *E. McDonald*, Journ. Franklin Inst. **225**, 121 (1938).

[15] *A. O. Gettler*, *J. B. Niederl*, and *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochemie **11**, 167 (1932).

a certain period of time (from 24 to 48 hours in some cases) to accomplish the drying. Observance of the proper dimensions of the weighing capillary again plays a fundamental role: the wider part is chosen with 1,5 to 2,5 mm. outside diameter so that the weighing capillary rests smoothly in the opening of the capillary tube, and the fine end should dip beneath the surface of the liquid sample. The weighing capillary of known weight is placed on the capillary tube, remains there for two hours in vacuo, and the automatic filling is carried out as described before.

It is evident that the above procedure is only applicable in cases where the properties of the organic liquid allow drying without direct contact with the drying agent. In the synthesis of organic compounds the excess of water or other solvents is usually removed in this manner, e. g., when a few milligrams of glyceryl trinitrate or nitrobenzene are prepared according to the procedures of *Emich* (see footnote 12, p. 172). Experiments 11, 12 and 13 of Table II were carried out with the use of this procedure.

If *very small amounts* of liquids, i. e., a few μl., are supplied to the microanalyst for drying and the total sample is to be used for the quantitative elementary analysis, the question immediately arises as to whether or not excessive loss of substance renders the procedure impractical. Several factors contribute to such a loss, *a*) evaporation, *b*) surface attraction of reaction and transfer vessels, and *c*) removal of moisture or solvents if the sample has not been treated before. The above question was answered by a series of experiments which were carried out to show the influence of *a*) and *b*); *c*) does not enter this discussion. The loss due to evaporation depends upon the volatility of the liquid during the time of drying and throughout the automatic filling of the weighing capillary. The influence of surface attraction represents another important factor in this procedure, even though at least one transfer of the liquid sample with a pipet has been eliminated. Investigations with highly viscous liquids indicate that from 10 to 15% of material are lost due to this property (experiments 9 to 14 in Table IV). Due to the two factors mentioned a total loss of 20% is to be expected under adverse conditions. This is considered well within the limitations of any manipulative procedure, especially when referring to such small amounts of liquids.

In general, it can be stated that this milligram procedure without distillation is best used in connection with high boiling liquids of low vapor pressure and low viscosity.

2. *Milligram procedure with distillation:* In many procedures for the drying of organic substances, the direct contact of the drying agent with the liquid is essential for the removal of the last traces of moisture. In order to avoid loss of liquid by adsorption on the drying agent, which may become excessive when the amount of available sample is in the lower range, a separation of the liquid from the drying material by

distillation becomes necessary. In preliminary experiments it was found that the drying and the distillation of a few μl. of hygroscopic liquids are best carried out by *Benedetti-Pichler*'s technique[16], which was developed by him for the preparation of absolute alcohol.

Following this technique, the sample is dried in contact with the chosen drying agent in the bulb of the sealed capillary, and is then carefully distilled off within the closed system. The only difference from *Pichler's* procedure is the automatic transfer of the freshly distilled liquid into the weighing capillary. After cutting the capillary just above the bulb, which is of no further use, the (hygroscopic) distillate is centrifuged to the sealed end of the reaction capillary. A previously cooled micro centrifuge cone serves as a holder for the reaction capillary which is surrounded by enough drying material, e. g., anhydrone, to prevent absorption of moisture by the dry liquid. For the filling of the weighing capillary which rests on the (reaction) capillary, the test tube with side arm (Fig. 1) should be evacuated only slightly and kept in a cooling mixture to avoid excessive evaporation of volatile liquids.

Vacuum distillations are possible by means of this capillary technique using a few μl. of liquid with high boiling point. This has been shown by *Emich* (see footnote 12, p. 172) in the preparation of symmetrical diphenyl urea (distilling off aniline at 120° C. *in vacuo*) and during the present investigation by several qualitative experiments with ethylene glycol and glycerol.

The efficiency of the drying technique for ethyl alcohol is obvious from the results presented in the above mentioned publication (see footnote 15, p. 172). Several experiments, e. g., 14 and 15 of Table II, supported these observations.

Again, if very small amounts of liquids are considered, as discussed in the milligram procedure without distillation, an additional factor must be taken into consideration. This is the loss introduced by the adsorption of the liquid on the drying agent. The adsorption on the drying agent, evaporation during the whole procedure, and loss by surface attraction in the capillary have been determined together by experiments with 5 to 10 mg. of dry liquids, some of which are listed in Table IV, Nos. 1 to 8. Only 60 to 80% of liquids with low boiling points were recovered although vigorous cooling was maintained throughout the condensation of the distillate and the further manipulations. The loss is apparently closely related to the vapor pressure of the substance, and the main factor is the evaporation during the automatic filling of the weighing capillary. A certain amount of the liquid always remains in the capillary, but this loss is considerably smaller than that due to evaporation.

---

[16] Footnote 15, see p. 177, Fig. 4.

3. *Milligram procedure with weighing bottle:* One of the usual drying procedures for hygroscopic solids–the drying and weighing of the sample with the aid of a weighing bottle ("weighing pig")–affords the least manipulative difficulties. When applied to hygroscopic liquids it is restricted to a number of selected cases. Good results are obtained provided *a*) the compound has a low vapor pressure, *b*) the liquid does not tend to climb over the walls, *c*) the moisture can be removed without direct contact with a drying material, and *d*) the hygroscopic properties correspond to type *B* of solids (see footnote 2, p. 167).

Samples of 5 to 10 mg. are placed in a micro boat, which in turn is inserted into a special weighing bottle. Liquid, boat, and weighing bottle are dried together in an *Abderhalden* drying pistol (see footnote 2, p. 167) until constant weight is reached. Experiments 16, 17 and 18, Table II, show some of the characteristic results.

Special square-shaped weighing bottles are used in this laboratory; they have ground caps and short handles, but in general are the same as described by *Unterzaucher*.[17] The square-shaped form offers advantages over other types of weighing bottles, especially with regard to secure handling of boat plus liquid, because there is no tendency toward tilting. Frequent weighings of boat, sample, and weighing bottle, with a total weight of about 5 or 6 g., must be made in the course of a determination; some of the possible errors must be compensated for by using a counterpoise which corresponds to the weighing bottle in material (density), shape (buoyancy effect), and surface (humidity, adsorption phenomena).

It is interesting to note that in this procedure some hygroscopic liquids, even viscous ones, form a thin film of substance which spreads over the total surface of the micro platinum boat, and easily causes a loss of material. Apparently the sharp corners and edges of the platinum boat facilitate the climbing and spreading of the liquid; micro porcelain boats are preferable, because they retard this behavior.

Experimental Part

The six different procedures suitable for general practise have been tested with a group of standard liquids, which may be considered as rather restricted. But the liquids chosen are viscous and non-viscous, non-hygroscopic, e. g., nitrobenzene, or correspond in their hygroscopic properties to the three types of relative hygroscopicity in solids (see footnote 2, p. 167), and have high or low vapor pressures (Table IV).

Completeness of drying

Methyl alcohol, ethyl alcohol, ethylene glycol, glycerol, and nitrobenzene of the highest purity obtainable were purchased from Eastman

[17] *J. Unterzaucher*, Mikrochemie **18**, 315 (1935).

Kodak Company or Schering-Kahlbaum A. G., whereas glyceryl trinitrate[18] was prepared in this laboratory. All of them were redistilled twice over drying materials until successive micro elementary analyses checked. The average values obtained from 3 to 5 determinations listed in Table I indicate the purity of the substances. The degree of purity was confirmed by determining various physical constants, such as specific gravity, refractive index, boiling point. Thus standard liquids, 99 to 99,5% pure, were available (Table I). It was not intended to prepare 100% pure compounds, since this is sometimes rather difficult and time consuming, as previously experienced by the author in the cases of ethylene glycol and glycerol,[19] or even methyl alcohol and acetone.[20] The average percentages found served as reference values in testing the efficiency of the various drying procedures.

Table I. Purity of standard liquids and influence of 1% water content on the elementary analysis.

Substance	Number of determinations	Percentages									Approximate purity
		found (average)			calculated			calculated with 1% H_2O			
		C	H	N	C	H	N	C	H	N	
Methyl alcohol....	5	37,3	12,6	—	37,46	12,59	—	37,09	12,57	—	> 99,5
Ethyl alcohol....	5	52,0	13,1	—	52,12	13,13	—	51,60	13,11	—	> 99,5
Ethylene glycol.....	3	38,4	9,74	—	38,68	9,75	—	38,30	9,76	—	> 99,0
Glycerol ...	4	38,7	8,75	—	39,10	8,76	—	38,71	8,78	—	99,0
Nitrobenzene...	3	—	—	11,37	58,51	4,09	11,38	57,93	4,16	11,27	100,0
Glyceryl trinitrate..	3	—	—	18,30	15,85	2,22	18,51	15,70	2,31	18,32	99,0

The drying materials used in all experiments were of the best quality commercially available: calcium chloride, calcium oxide, metallic sodium, anhydrone, drierite, P_2O_5, and colloidal silica (silica gel).

Direct moisture determinations cannot be recommended as a general testing procedure for the efficiency of these six drying techniques. The

[18] Since this article was submitted to the editors, *J. D. Brandner*, Ind. Engin. Chem. **30**, 681 (1938), reported on the importance of purifying the ester and of careful exclusion of moisture during weighing procedures.

[19] *H. K. Alber*, Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten, nebst einigen Beiträgen zur Isolierung und zum mikrochemischen Nachweis des Glycerins. Thesis, Technische Hochschule, Graz 1928; see also Mikrochemie **7**, 21 (1929).

[20] *H. K. Alber*, Ztschr. analyt. Chem. **90**, 87 (1932).

following method may appear complicated, but has been selected because it can be carried out without difficulty in a laboratory equipped for quantitative organic elementary analysis (see footnote 1, p. 167): To the dry liquid 5 to 10% by weight of distilled water was added, and these samples were then subjected to the drying techniques. The complete removal of added water was shown by the agreement of the percentages of carbon and hydrogen or nitrogen as found for the original, pure liquids (Table I) and the values found after transferring a fractional sample of the dried liquid to a weighing capillary and analysing it. A drying technique was accepted as useful if the check was within the limits of error of the analytical procedure, i. e., maximum $\pm$ 0,3% for carbon and hydrogen, or $\pm$ 0,10% for nitrogen by the *Dumas* method. More emphasis had to be laid on the carbon values than on the hydrogen values, since the latter were only slightly influenced by moisture contents of 1 or even 2%. To illustrate this, the percentages, calculated for a water content of 1%, are recorded in Table I.

It is further evident that the elementary analysis is by no means the best indicator for small amounts of water in an organic liquid. However, since the present investigation is directly related to the influence of absorption of moisture on the results of the elementary analysis, the use of this testing method is warranted. Selected experiments to test the efficiency of the six drying techniques are assembled in Table II.

This test procedure gave satisfactory results in nearly all cases investigated, except glycerol, the extreme hygroscopicity of which was responsible for the disagreements. Previous experiments carried out in connection with investigations on the appearance of *schlieren* in 100% glycerol (see footnote 19, p. 176) indicated that *one* of the causes for the formation of moist glycerol was the contact of the hygroscopic liquid with insufficiently dry wall surfaces. This effect will be more pronounced with milligram samples than with decigrams of glycerol, as seen from the experiments 6, 8, 16, and 18 in Table II. Therefore, glycerol and liquids comparable in their hygroscopicity to type C of solid compounds must be treated with special precautions. If possible, one should start with decigram amounts.

An apparent failure of the test procedure was shown in experiments 1, 2, 3, and 4 of Table III, in which glyceryl trinitrate was used. The nitrogen values obtained[21] were lower when the sample was prepared on a micro scale (see footnote 12, p. 172). Since with the pure compound

[21] It should be mentioned here that in the case of glyceryl trinitrate, in order to prevent disturbances in opening the capillary for the *Dumas*-nitrogen determination, the weighing capillaries were not sealed after filling with the explosive liquid. It may be pointed out that the micro procedure for nitrogen gave accurate results even with such a highly explosive substance.

Table II. Experiments to test the efficiency of the 6 drying procedures

Drying procedure used	Substance used	No.	Total weight in mg.	Water added in mg.	Elementary analyses				Efficiency[22]
					Sample in mg.	Percentages found			
						C	H	N	
Centigram procedure in centrifuge cone	Ethyl alcohol ..	1	215,0	18,65	6,314	52,1	13,1	—	100
	Ethylene glycol ...	2	110,4	10,10	4,880	38,2	9,70	—	99,5
Centigram procedure in capillary tube	Glyceryl trinitrate .	3	29,64	1,83	2,361	—	—	18,25	100
	Nitrobenzene ..	4	12,60	0,81	5,320	—	—	11,34	100
The same, but in cone with cylindrical end	Methyl alcohol ..	5	35,10	1,86	4,386	37,3	12,4	—	100
	Glycerol ...	6	14,86	1,23	3,681	38,7	8,73	—	100
Centigram procedure with distillation	Methyl alcohol ..	7	98,63	6,32	6,821	37,4	12,5	—	100
	Glycerol ...	8	180,5	12,68	5,360	38,8	8,75	—	100
	Ethylene glycol ...	9	130,6	9,83	5,324	38,5	9,73	—	100
	Nitrobenzene..	10	50,42	3,68	3,618	—	—	11,36	100
Milligram procedure without distillation	Nitrobenzene ..	11	9,684	0,38	2,870	—	—	11,31	99,5
	Glyceryl trinitrate .	12	5,325	0,61	1,774	—	—	18,38	100
	Nitrobenzene ..	13	6,489	0,40	3,861	—	—	11,37	100
Milligram procedure with distillation	Ethyl alcohol ..	14	5,630	0,23	4,138	52,1	13,1	—	100
	Methyl alcohol ..	15	6,400	0,51	3,691	37,5	12,5	—	100
Milligram procedure with boat and weighing bottle	Glycerol ...	16	5,950	1,302	5,930[23]	38,5	8,79	—	99,0
	Ethylene glycol ...	17	8,326	0,810	8,320	38,4	9,72	—	100
	Glycerol ...	18	8,853	0,625	8,782[23]	38,4	8,82	—	99,0

[22] The efficiency is expressed in percentage purity of the analysed sample in comparison with the values of the original sample in Table I. The percentages are given only to 0,5%, since a higher accuracy could never be obtained by the analytical methods used.

[23] It is known that glycerol is slightly volatile if water vapors are removed from the liquid.

(average value from Table I) a complete removal of added distilled water was observed (experiments 3 and 12 in Table II, 5 and 6 in Table III), it seems strongly indicated that in this special case an incomplete nitration in the micro preparative procedure, rather than a failure in the drying procedure, was responsible for the lower nitrogen values.

Table III. Experiments with glyceryl trinitrate

Number of experiment	Weight of sample in mg.	Weight of water added in mg.	% N found	% N average value, Table I	Purity of sample analysed in %
		Prepared on a micro scale			
1	2,232	—	17,80	18,30	97,3
2	2,138	—	17,76	18,30	97,1
3	3,412	—	17,95	18,30	98,1
4	1,774	—	17,91	18,30	97,9
Drying (milligram procedure without distillation) *of the standard glyceryl trinitrate prepared on a large scale*					
5	3,112	0,52	18,26	18,30	99,8
6	2,301	0,81	18,32	18,30	100

Loss of Material in Microprocedures for Drying

Experiments have been carried out to determine how much of the small amounts of substance in milligram procedures are lost due to the factors mentioned on pages 173 and 174 of this article. Some of the results are listed in Table IV in the order of increasing boiling points of the liquid compounds. For the experiments 1 to 8, milligram procedure with distillation, the weight of the dry liquid at the start of the experiment was determined by difference weighings of the reaction capillary, previously filled with the drying agent. At the end of the distillation, the distillate was transferred into a weighing capillary, as quantitatively as possible, and the weight of the sample determined on the microchemical balance. The recovery, expressed in percent of the original sample, is a gauge for those losses which are closely related to the boiling point, vapor pressure of the organic compound, and adsorption on the drying agent.

For the experiments 9 to 12, milligram procedure without distillation, the capillary tubes were first weighed, then the dry liquid introduced with a fine capillary pipet, and again weighed to determine the amount of sample taken. The liquid was transferred into a weighing capillary by means of the automatic filling technique described. The amount of sample which remained in the capillary tube was determined gravimetrically, and expressed chiefly the loss of material due to surface attraction in this procedure. Since viscous liquids were used in these tests, the coefficients of viscosity are listed in Table IV. The sum of the weights of residual

liquid and of liquid collected in the weighing capillary was compared with the weight of sample taken, thus establishing the loss due to the adsorption of viscous liquids on the outside of weighing capillaries.[24] This loss is comparatively small, about 2 to 5%: its determination is accurate, since all the manipulations are carried out with exclusion of atmospheric moisture. In the case of glycerol, experiments 13 and 14, the results were somewhat influenced by the hygroscopicity of the residual glycerol, so that only the weight of the liquid in the weighing capillary was determined.

Table IV. Factors influencing the recovery of liquid samples in milligram procedures

Substance	Boiling point in ° C., 760 mm.[25]	Vapor pressure in mm. Hg at ° C.[25]	Coefficient of viscosity in C. G. S. units at ° C.[25]	No.	Procedure used[26]	Weight of sample in mg. at the start	Weight of sample in mg. at the end	Recovery in %
Ethyl ether	34,6	442,2 (20)	0,0023 (20)	1	B	8,63	5,27	61,1
				2	B	10,30	6,69	64,9
Acetone	56,3	184,8 (20)	0,0033 (20)	3	B	9,68	7,26	75,0
				4	B	9,34	6,67	71,4
Methyl alcohol	64,6	96,0 (20)	0,0059 (20)	5	B	7.39	5.82	78,8
				6	B	9,10	6,93	76,2
Ethyl alcohol	78,5	43,9 (20)	0,0117 (20)	7	B	8,49	6,96	82,0
				8	B	7,98	6,69	83,9
Ethylene glycol	197,5	39,0 (120)	0,174 (25)	9	A	6,84	1,03[27]	84,9
				10	A	8,32	0,98[27]	88,2
Nitro-benzene	210,8	32,5 (110)	0,020 (20)	11	A	5.76	0.56[27]	90,3
				12	A	9,33	0,73[27]	92,2
Glycerol	290,0	-	8,30 (20)	13	A	7.34	6.01[28]	81,9
				14	A	7,64	6,13[28]	80,2

[24] This amount of material is naturally removed before the capillary is placed on the balance pan. These experiments, nevertheless, show how important, in some cases, a very careful cleaning of the outside of the weighing capillary may be. The adsorption depends to a certain extent on specific properties of the liquids investigated, so that the values given are average values.

[25] The values for the physical constants (boiling point, vapor pressure, and coefficient of viscosity) are taken, with a few exceptions, from the International Critical Tables.

[26] A — milligram procedure without distillation.
B — milligram procedure with distillation.

[27] Residual liquid weighed in capillary tube.

[28] Liquid transferred to weighing capillary.

Summary

Since very little was known about the drying of hygroscopic liquids for micro elementary analysis, various techniques were tested. Six drying procedures are described, compared and graded according to the amounts of sample available, direct contact with drying agents, complete separation of drying medium and liquid, and specific properties of the liquid compounds, such as hygroscopicity, vapor pressure, and viscosity.

A simple but efficient technique for the automatic filling of weighing capillaries with nearly complete exclusion of atmospheric moisture was developed.

In order to compare the efficiency of the various drying procedures, 5 to 10% by weight of water was added to organic liquids of known purity, and then removed by the appropriate technique. A fractional sample of the final product was analysed for carbon and hydrogen or nitrogen, by means of micromethods, and the percentages obtained were compared with the percentages found on the original, dry sample.

In connection with the work on the drying procedures a study was made of the factors which lead to loss of material in these manipulations, particularly losses due to evaporation, surface attraction, and adsorption. The investigation arose from a comparative study of various decigram, centigram and milligram procedures for micro preparative work.

Besprechung wichtiger und schwerer zugänglicher mikrochemischer Literatur.

Von

F. Canal,

Laboratorio della Società „A. C. N. A.", Milano.

(Eingelangt am 1. Juli 1938.)

A. Contardi und *C. Ferri*:[1] „Über eine neue katalytische Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen".

Als Einleitung zur Besprechung dieser Neukonstruktion auf dem Gebiete der Zentigramm-Elementaranalyse sei auf die beherzigenswerten Ausführungen *B. Flaschenträgers* hingewiesen, welche dieser vor nunmehr 12 Jahren in der „Angew. Chemie" über Neuentdeckungen bzw. Neukonstruktionen auf mikroanalytischem Gebiete im Anschluß an seine wertvollen Erfahrungen veröffentlicht hat.

Die Apparatur von *Contardi* und *Ferri* wurde in Anlehnung an die Arbeiten von *M. Donnstedt, H. ter Meulen* und *J. Heslinga*[2] bzw. von *L. Orthner* und *L. Reichel*[3] geschaffen, mit der Abänderung, daß statt des Gemisches von Mangan- und Bleidioxyd als Katalysator nur Mangandioxyd verwendet wird. Über die Methode von *Orthner* und *Reichel* haben später auch *G. Komppa* und *W. Rohrmann* im Jahre 1933 in der Zeitschrift „Die Chemische Fabrik" eine Arbeit veröffentlicht.

Die Gasströme für die Verbrennung werden ähnlich wie in der Makroanalyse getrocknet; die Erfahrungen *F. Pregls* über die Wichtigkeit der Trocknungsverhältnisse im ganzen System finden wohl als unwesentlich keine Anwendung. Das Verbrennungsrohr von 45 cm Länge und 8 bis 9 mm innerem Durchmesser ist beiderseits offen. Nach dem Raum für die Aufnahme des Schiffchens folgt eine 16 bis 17 cm lange Schicht von gekörntem Mangandioxyd, dann eine 7 bis 8 cm lange von gekörntem Bleidioxyd. Das hintere Ende des Rohres ragt 7 bis 8 cm aus dem Ofen heraus und dieser Teil dient eventuell zur Einführung der Silberspirale bei quecksilberhaltigen Substanzen. Ein durchbohrter Gummistopfen stellt die Verbindung mit dem Chlorcalciumröhrchen her. Die Erhitzung der Rohrfüllung kann durch Gas erfolgen, wobei das Rohr in entsprechenden Metallzylindern mit Thermometer liegt, oder durch einen elektrischen Ofen, der so konstruiert ist, daß der das Mangandioxyd enthaltende Teil des Rohres auf 390 bis 400° erhitzt wird, welche Temperatur mittels eines elektrischen Pyrometers kontrollierbar ist, während eine angesetzte Metallröhre den mit Bleidioxyd gefüllten Teil automatisch auf 160 bis 180° halten soll.

Die beschriebene Rohrfüllung genügt für alle in Frage kommenden Substanzen; bei Gegenwart von Quecksilber muß eine 3 bis 4 cm lange Silberspirale in

[1] *A. Contardi* und *C. Ferri*, Atti R. Accad. Scienze Torino, Vol. 68 (1932/33).

[2] *H. ter Meulen* und *J. Heslinga*, Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse. Leipzig 1927.

[3] *L. Orthner* und *L. Reichel*, Organisch-Chemisches Praktikum. Berlin 1929.

den hinteren Teil des Rohres so eingeführt werden, daß ihre Temperatur unter 70° bleibt. Offenbar haben die Verfasser mit diesem System gute Erfahrungen bei der Analyse quecksilberhaltiger Substanzen gemacht, welche ja sonst Schwierigkeiten bereiten können, wie *M. Furter* und *F. Hernler* gefunden haben.

Die Rohrfüllung soll für mindestens 20 bis 25 Analysen ausreichen, doch fehlen hierüber weitere experimentelle Daten. Das sich am Ende des Rohres kondensierende Wasser wird durch eine erwärmte Pinzette oder Tiegelzange über den Gummistopfen hinaus in das Chlorcalciumröhrchen getrieben. Als Absorptionsapparate sollen die in der Mikroanalyse gebräuchlichen verwendbar sein, wobei allerdings nicht erwähnt wird, daß bei den angewendeten Substanzmengen von 30 bis 50 mg diese wohl sehr oft neu gefüllt werden müßten. Empfohlen werden daher ein U-Rohr für Chlorcalcium und ein 3-Kugelapparat für Kalilauge. Die Apparate dürfen im gefüllten Zustande höchstens 30 g wiegen; sie werden offen gewogen. Über ihre Gewichtskonstanz findet sich nur der Hinweis, daß sie 15 bis 20 Minuten vor ihrer Wägung im Waagengehäuse verbleiben müssen. Als Waage dient im allgemeinen die gewöhnliche Analysenwaage mit 0,1 mg Genauigkeit. Einfache Überschlagsrechnungen ergeben dann allerdings, daß Fehler von 0,1 mg beim Abwägen obiger Substanzmengen oder von 0,2 mg beim voluminösen Kaliapparat bei Substanzen mit höherem Kohlenstoffwert diesen bereits um Zehntelprozente beeinflussen.

A. Contardi und *S. Erighian*:[4] „Neuer elektrischer Apparat für die Halbmikroanalyse des Stickstoffes".

Der neue elektrische Apparat besteht aus zwei zylindrischen Heizkörpern von ungefähr 26 bzw. 8 cm Länge; der letztere ist durch ein Getriebe beweglich.

Die Verfasser arbeiten mit einem beiderseits offenen Verbrennungsrohr von etwa 60 cm Länge und 1 cm innerem Durchmesser, in dessen hinteres Ende eine reduzierte Kupferspirale eingeführt wird; darauf folgt die übliche Schicht Kupferoxyd. Die Substanz (20 bis 50 mg) wird im Kupferschiffchen gewogen und mit Kupferoxyd oder bei schwer analysierbaren Substanzen mit Kaliumbichromat bedeckt. Eine Kupferoxydspirale schließt dann das Rohr gegen das vordere Ende ab. Das Azotometer ist das übliche *Schiff*sche mit der Kapazität von 10 ccm, unterteilt in $^1/_{40}$ ccm. Als Füllung wird 40%ige Kalilauge angegeben. Die nötige Kohlensäure wird aus Natriumbicarbonat oder aus festem Kohlendioxyd in einer Thermosflasche entwickelt; eine solche Füllung soll für ganze Tage ausreichen. Der für die *Pregl*sche Mikroanalyse sehr bequeme und einfache *Kipp*sche Apparat wird nicht erwähnt.

Da mit den angeführten Methoden der Kohlensäurestrom nicht nach Bedarf bequem regulierbar ist, muß der Überschuß durch ein seitlich eingeschaltetes Quecksilbermanometer, das als Ventil konstruiert ist, abgelassen werden. Zur rascheren Entfernung der Luft aus dem Verbrennungsrohr benutzen die Verfasser — wie bereits früher *E. Berl* und *Shintaro Ogawa* — die Evakuierung mit einer Wasserstrahlpumpe, wodurch zwei weitere Hähne in der Apparatur notwendig werden.

Die beiden vorstehend beschriebenen Apparaturen für Kohlenstoff-Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen hat der Schreiber dieser Zeilen einer Vereinfachung und wohl auch Verbesserung unterzogen, wobei ihm die in langjähriger Praxis erworbenen Kenntnisse und eigenen Erfahrungen in der *Pregl*schen Methodik von ausschlaggebendem Wert waren. Hierüber zu berichten sei gegebenenfalls einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

[4] *A. Contardi* und *S. Erighian*, Rend. R. Ist. Lombardo Scienze Lettere, Serie II, Vol. 68, fasc. XI—XV (1935).

Microdosage du manganèse dans le vin.

Par

Gh. Ghimicescu et **Gh. Kotcis.**

Laboratoire d'Hygiène, Craiova, Roumanie.

(Eingelangt am 4. Juli 1938.)

Le manganèse est l'un des constituants qui se trouve, à l'état naturel, dans les vins et la connaissance des limites entre lesquelles la quantité de celui-ci varie, présente une grande importance.

J. Ventre, analysant quelques vins naturels, trouve que le manganèse varie entre les limites 6—10 mgr. par litre. Il montre que la présence du manganèse dans le vin n'indique l'existence d'une «casse ferrico-manganique» des vins.

C. von der Heide-K. Hennig[1] appliquent, pour le dosage du manganèse dans le vin, le procédé colorimétrique, qui a pour principe la transformation du manganèse, par oxydation, en permanganate de potassium et le dosage colorimétrique du permanganate de potassium formé.

C. Stratton-J. B. Ficklen-W. A. Hough[2] donnent une méthode du dosage du manganèse, basée sur la coloration verte que donne celui-ci avec la benzidine.

R. G. Harry[3] donne une méthode pour le dosage du manganèse, basée sur la coloration bleue qu'il donne avec une solution alcoolique de tetramethylbiaminobiphenylméthane.

F. Pavelka-H. Morth[4] donnent un procédé colorimétrique pour le dosage du manganèse, basé sur l'oxydation de celui-ci avec du persulfate d'ammonium.

M. B. Richards[5] applique la méthode avec du periodate.

Ne Wcom Saukaran[6] donnent un procédé, pour le dosage du man-

---

[1] *C. von der Heide-K. Hennig*, Ztschr. Unters. Lebensmittel **66**, 341 (1933).

[2] *C. Stratton-J. B. Ficklen-W. A. Hough*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **4**, 15 (1932).

[3] *R. G. Harry*: Journ. Soc. chem. Ind. **50**, 796, (1931).

[4] *F. Pavelka-H. Morth*, Mikrochemie **13**, 311 (1933).

[5] *M. B. Richards*, Analyst **55**, 554 (1930); Ann. Falsifications **24**, 173 (1931).

[6] *Ne Wcom Saukaran*, Indian Journ. med. Res. **16**, No. 3; Nature, 6 Jouillet 1929.

ganèse dans les matières alimentaires, basé sur l'oxydation des cendres avec du persulfate.

Pour le dosage des petites quantités du manganèse, qui se trouvent dans les vins naturels, nous proposons le procédé colorimétrique dont le principe consiste dans l'oxydation du manganèse après la destruction des matières organiques par la *Kjeldahlisation*, et le dosage colorimétrique du MnO_4K obtenu, en employant le colorimètre à étalon fixe.

Tableau No. I. Vérification de la méthode.

No. d'ordre	Manganèse ajouté mgr.	Manganèse trouvé mgr.	Erreur %
1°	0,1000	0,0990	1,0
2°	0,1000	0,1000	—
3°	0,1500	0,1500	—
4°	0,1500	0,1480	1,3
5°	0,2000	0,2000	—
6°	0,2000	0,1980	1,0
7°	0,2500	0,2500	—
8°	0,2500	0,2500	—

Technique: On porte, dans un ballon *Kjeldahl*, 50 cmc. de vin, on ajoute 10 cmc. de perhydrol pur et 0,5 cmc. de SO_4H_2 (d = 1,84); on évapore, avec un bec, jusqu'à un petit volume. On ajoute de nouveau 10 cmc. de perhydrol et on chauffe; cette dernière opération doit être répétée jusqu'à ce que le liquide soit complètement incolore.

On décante quantitativement le contenu du ballon dans une capsule en platine, à l'aide de l'eau distillée, et on évapore au bain-marie, jusqu'à

Tableau No. II.

No. d'ordre	Nature du vin	Manganèse naturel mgr. *a*	Manganèse ajouté mgr.	Manganèse trouvé mgr. *b*	Différence *b—a*	Erreur %
1°	Vin blanc 1937	0,150	0,100	0,248	0,098	2,0
2°	» » 1937	0,150	0,100	0,252	0,102	2,0
3°	» » 1937	0,150	0,150	0,300	0,150	—
4°	» » 1937	0,150	0,200	0,346	0,196	2,0
5°	» » 1936	0,100	—	0,100	0,100	—
6°	» » 1936	0,100	—	0,100	0,100	—
7°	» » 1936	0,100	0,100	0,200	0,100	—
8°	» » 1936	0,100	0,150	0,248	0,148	1,3
9°	» » 1936	0,100	0,200	0,300	0,200	—
10°	» » 1936	0,100	0,250	0,348	0,248	0,8

la consistence siroupeuse. On ajoute de l'eau distillée et 0,5—1,00 cmc. de SO_3Na_2 (5%) et on continue l'évaporation au bain-marie, jusqu'à la consistence siroupeuse.

On décante quantitativement le contenu de la capsule dans une éprouvette à émeri, graduée à 15 cmc., de capacité cca. 30 cmc., en

lavant la capsule plusieurs fois avec des petites quantités d'eau distillée qu'on verse dans la même éprouvette.

On ajoute quelques cristaux de persulfate de potassium et on porte l'éprouvette dans un bain-marie bouillant pendant 10 minutes; puis, on ajoute 5 gouttes de NO_3Ag (10%) et 0,5 gr. de persulfate de potassium. On porte l'éprouvette dans le bain-marie bouillant pendant 15 minutes

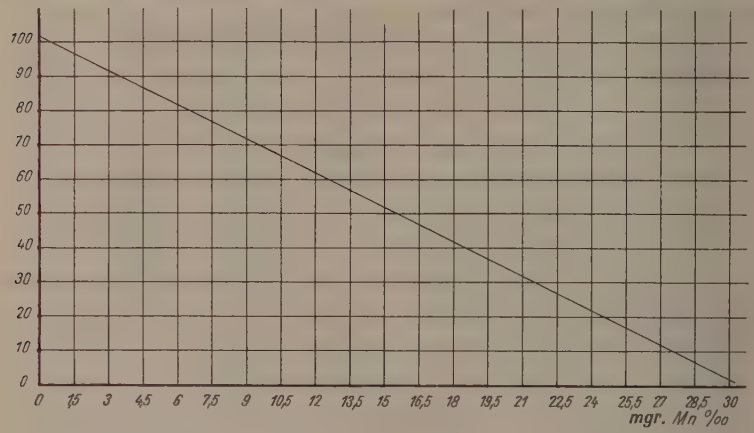


Figure 1.

(quand l'oxydation est complète, l'opalescence qui se forme au cours de l'opération, doit disparaître).

On laisse refroidir, on complète au trait avec de l'eau distillée, et on compare au colorimètre d'*Autenrieth* à étalon fixe,[7] en utilisant le diagramme (fig. 1), qui donne directement la quantité de manganèse par litre de vin.

[7] *L'étalon fixe*: On porte 1 gr. MnO_4K («pro analysi») dans un ballon jaugé de 1000 cmc., on ajoute de l'eau distillée et, après agitation, on complète au trait avec de l'eau distillée. On porte 10 cmc. de cette solution, dans un ballon jaugé de 100 cmc. et on complète au trait avec de l'eau distillée; avec cette solution, on remplit le prisme du colorimètre.

Microdosage de la tannine dans le vin.

Par

Gh. Ghimicescu et M. Gheorghiu-Vieriu.

Laboratoire d'Hygiène, Craiova, Roumanie.

(Eingelangt am 4. Juli 1938.)

L'acide tannique, ou tannine, existe dans tous les vins et c'est lui qui donne au vin sa saveur astringente.

La tannine du vin a reçu le nom d'acide œnotannique pour le distinguer des principes du même genre contenus dans d'autres végétaux et d'après les travaux de *Fischer* ce serait un glucoside, c'est-à-dire une combinaison complexe entre la glucose et un acide aromatique.

Les recherches de *R. Willstätter-E. H. Zollinger*[1] sur les matières colorantes des raisins montrent qu'elles peuvent être considérées comme des matières tannoides.

Ces auteurs ont séparé la majeure partie des colorants du vin sous forme d'un composé unique qu'ils ont obtenu cristallisé et dont ils ont fixé la composition.

L'acide tannique assure la conservation du vin et le préserve de la graisse; il joue le rôle d'antiseptique et contribue au dépouillement du vin nouveau par la précipitation des matières albuminoides. À la longue, il subit des modifications profondes, par la formation d'anhydride carbonique et d'acide gallique; ce phenomène contribue au vieillissement du vin.

Pour le dosage de la tannine dans le vin, la bibliographie nous indique déjà de nombreuses procédés macrochimiques; ces procédés présentent de graves inconvéniants en ce qui concerne la technique et réclament des grandes quantités de substance et de réactifs.

Aucune de ces méthodes ne peut satisfaire car elles sont en même temps soit d'être en même incommodes soit imprécises; c'est dans ce but que nous proposons une microméthode assez commode et dont l'erreur surmonte à peine 2%.

Nessler-Barth[2] donnent une méthode dans laquelle on peut évaluer la

---

[1] *R. Willstätter-E. H. Zollinger*, Le vin, par Dr. *F. Dougnac*, 1935.

[2] *Nessler-Barth*, in *Babo* und *Mach*, Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirtschaft. Berlin 1910. S. 631.

quantité de la tannine dans un vin d'après la quantité de $FeCl_3$ employée pour la précipitation de la tannine.

Neubauer-Löwenthal[3] décrivent une méthode de dosage de la tannine basée sur l'oxydation avec MnO_4K, en présence du SO_4H_2, en se servant comme indicateur d'indigo-carmin.

K. Havelka[4] donne une méthode pour le dosage de la tannine, basée sur la réduction de la liqueur de *Fehling*.

Imo P. Baughman[5] donne une méthode colorimétrique basée sur la coloration bleue de celui-ci avec $(SO_4)_2Fe(NH_4)_2$.

P. Gillet-H. Cordebord-J. Tucakov[6] donnent une méthode titrimétrique pour le dosage de la tannine, dont le principe consiste dans la précipitation de celui-ci avec une solution d'acétate de zinc, la dissolution du précipité dans l'acide sulfurique et sa titration, après l'addition de $Cr_2O_7K_2$ et NO_3Ag, avec du $(SO_4)_2Fe(NH_4)_2$, en se servant comme indicateur, d'une solution — 1% — $Fe(CN)_6K_3$.

A. B. Schachjeldjan[7] donne une méthode colorimétrique pour le dosage de la tannine, basée sur la coloration verte de celui-ci avec du molybdate d'ammonium.

Astruc-Castel[8] donnent un procédé dont le principe consiste dans la réduction de la liqueur de *Fehling*, avant et après avoir débarrassé le vin des tannines; puis ils déterminent le pouvoir réducteur d'une solution de tannine d'un pourcent et appliquent la formule: $\frac{A-B}{C}$, où: $A =$ le pouvoir réducteur du vin *primitiv*, $B =$ le pouvoir réducteur du vin débarrassé des tannines, et $C =$ le pouvoir réducteur de la solution de tannine.

O. Linde-H. Teufer[9] précipitent la tannine avec du $SnCl_2$, et pèsent ensuite le précipité, avant et après la calcination.

D. Collier[10], en étudiant les méthodes différentes pour le dosage de la tannine dans les vins, recommande la méthode basée sur la réduction de la liqueur de *Fehling*, avec quelques modifications.

Nos recherches, ayant pour but de trouver une méthode sûre pour le dosage de la tannine dans les vins naturels, nous ont conduits à élaborer une micro-méthode, très exacte, avec une erreur de moins de 2%.

[3] *Neubauer-Löwenthal*, Chimia si analiza alimentelor, de Dr. *A. Polzer*, 1913, p. 288.

[4] *K. Havelka*, Chim. et Ind. **1922**, 574.

[5] *I. P. Baughman*, Journ. physical Chem. **31**, 448 (1927); Chem. Ztrbl. **1927 I**, 2810.

[6] *P. Gillet-H. Cordebord-J. Tucakov*, Bull. Sciences pharmacol. **41**, 137 (1934).

[7] *A. B. Schachjeldjan*, Journ. angew. Chem. **3**, 1117 (1930).

[8] *Astruc-Castel*, Ann. Falsifications **25**, 477 (1932).

[9] *O. Linde-H. Teufer*, Pharmaz. Zentralhalle **70**, 21; Chem. Ztrbl. **1929 I**, 1245; Brit. Chem. Abstr., B., 264 (1929).

[10] *D. Collier*, Ann. Falsifications **28**, 208 (1935).

Le principe consiste dans la réduction de la liqueur de *Fehling* avec formation d'oxyde cuivreux, avant et après avoir traité le vin avec de la solution saturée d'acétate basique de plomb, la dissolution de l'oxyde précipité dans la liqueur ferrique et sa titration, avec du permanganate de potassium de n/100.

Réactifs: Presque les mêmes que pour le dosage des sucres dans le vin:[11]

1° Solution saturée d'acétate basique de plomb.

2° Solution saturée de sulfate de sodium.

3° Solutions de *Fehling:*

a) On dissout 40 gr. de SO_4Cu cristallisé ($SO_4Cu \cdot 5H_2O$) dans 1000 cmc. d'eau distillée.

b) On dissout 200 gr. de sel de *Seignette* et 150 gr. d'hydroxyde de sodium dans 1000 cmc. d'eau distillée.

On conserve les deux solutions dans les flacons différents, et on les mélange au moment d'emploi.

4° Solution ferrique, formée de 50 gr. de sulfate ferrique, ou bien de 60 gr. de sulfate ferri-ammoniacale, 200 gr. d'acide sulfurique (d = 1,84) et d'eau distillée jusqu'à 1000 cmc.

Cette solution ne doit réduire la solution de permanganate de potassium; au contraire, on ajoute, goutte à goutte, permanganate de potassium jusqu'à l'oxydation complète.

5° Solution de permanganate de potassium de n/100; on dissout 0,3250 gr. de permanganate de potassium dans 1000 cmc. d'eau distillée et après un repos de quelques jours, on établit le titre de la solution, avec de l'acide oxalique de n/100, de la manière suivante: on pèse exactement 0,6303 gr. d'acide oxalique chimique pur ($C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$), on dissout dans quelques centimètres cubes d'eau distillée, dans un ballon jaugé de 1000 cmc. et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait. On prend 20 cmc. de cette solution, on ajoute 2 cmc. d'acide sulfurique de 25% et on titre, après avoir chauffé, avec du permanganate. On établit le facteur de la solution du permanganate, d'après la formule: $f = n/n_1$, où: n = le nombre de centimètre cube d'acide oxalique de n/100 et n_1 = le nombre de centimètre cube de permanganate utilisé.

Technique:

1° On procède à la détermination du pouvoir réducteur de la liqueur de *Fehling*, avec du vin débarrassé des tannines, ainsi comme l'un de nous a indiqué dans la méthode du dosage des sucres dans le vin:[12]

10 cmc. de vin qui se trouvent dans une capsule en porcelaine, sont neutralisés exactement avec de n/10-NaOH, en ajoutant le nombre de

[11] *Gh. Ghimicescu,* Mikrochemie **22,** 202 (1937).

[12] *Gh. Ghimicescu,* Mikrochemie **22,** 203 (1937).

centimètre cube de n/10-NaOH nécessaire pour la titration de l'acidité totale du vin; on doit éviter l'excès de NaOH, pour éviter d'en détruire les sucres. On évapore au bain-marie jusqu'à $^2/_3$ de son volume et puis on amène quantitativement, par de l'eau distillée, dans un ballon jaugé de 20 cmc., on ajoute 0,5 cmc. d'acide acétique de n/2, 2 cmc. d'acétate basique de plomb et on laisse déposer le précipité. On ajoute de solution saturée de sulfate de sodium, jusqu'à l'élimination totale de plomb. Après un repos de 3 à 4 heures, on complète au trait avec de l'eau distillée et on filtre par un petit filtre sec. La solution limpide et incolore ainsi obtenue, servira pour la détermination du pouvoir réducteur de la liqueur de *Fehling*, comme nous indiquerons plus loin.

Tableau No. I. La vérification de la méthode.

No. d'ordre	Tannine calculée mgr.	Tannine trouvée mgr.	Erreur %
1°	0,5000	0,4971	—0,57
2°	0,5000	0,4878	—2,44
3°	1,0000	0,9755	—2,45
4°	1,0000	1,0130	+1,30
5°	1,5000	1,4633	—2,45
6°	1,5000	1,5008	+0,05
7°	2,0000	1,9889	—0,55
8°	2,0000	1,9889	—0,55

Pour les vins doux, on prend 5 cmc. de vin, dans un ballon jaugé de 100 cmc., on complète au trait avec de l'eau distillée et après agitation, on prend 10 cmc., en procédant ensuite de la manière déjà indiquée. On

Tableau No. II. La vérification de la méthode pour les vins.

No. d'ordre	Nature du vin	Tannine naturelle mgr. *a*	Tannine ajoutée mgr. *b*	Tannine trouvée mgr. *c*	Différence *c—a*	Erreur (tannine) mgr.
1°	Vin blanc 1936	0,5253	—	0,5253	—	—
2°	» » 1936	0,5253	—	0,5253	—	—
3°	» » 1936	0,5253	1,2500	1,7822	1,2569	+0,0069
4°	» » 1936	0,5253	2,5000	2,9641	2,4388	—0,0612
5°	» » 1936	0,5253	3,7500	4,2210	3,6957	—0,0543
6°	» » 1936	0,5253	3,5000	4,1255	3,6000	+0,1000
7°	» » 1937	0,2293	—	0,2293	—	—
8°	» » 1937	0,2293	—	0,2293	—	—
9°	» » 1937	0,2293	1,0000	1,3666	1,1373	+0,1373
10°	» » 1937	0,2293	1,5000	1,7987	1,5694	+0,0694
11°	» » 1937	0,2293	2,0000	2,2880	2,0587	+0,0587

amène dans une éprouvette de centrifuge de 15 cmc. capacité, 4 cmc. du filtrat limpide et incolore préparé comme plus haut, correspondant à 2 cmc. de vin, on ajoute 4 cmc. de solution de *Fehling* «a», 4 cmc. de solution de *Fehling* «b», on agite avec une baguette qui sera lavée ensuite avec un peu d'eau distillée et on laisse ensuite, pendant trois minutes, dans un

bain-marie bouillant. On laisse refroidir et on centrifuge, en éloignant la liqueur surnageante. On lave le précipité de l'oxyde cuivreux formé, deux fois, avec 3 cmc. d'eau distillée bouillante, en agitant bien le précipité avec un peu d'eau distillée. On centrifuge chaque fois, en éloignant la liqueur surnageante. On ajoute 5 cmc. de liqueur ferrique, en agitant le précipité et puis on titre, dans un Berzelius, comme nous décrivons plus bas, avec du permanganate de potassium de n/100.

2° D'autre part, 2 cmc. de vin sont portés dans une éprouvette de centrifuge, on ajoute 4 cmc. de solution de *Fehling* «a», 4 cmc. de solution de *Fehling* «b» et on procède alors comme nous avons indiqué plus haut. On solve l'oxyde cuivreux précipité avec 5 cmc. de liqueur ferrique, et puis on amène quantitativement, à l'aide de l'eau distillée, dans un Berzelius; on titre avec du permanganate de potassium de n/100.

Pour obtenir la quantité de tannine, en grammes par litre de vin, il faut utiliser la formule suivante:

Grammes tannine par litre $= (n - n_1) \times f \times 0{,}469$. Où:

n = le nombre de centimètre cube de MnO_4K utilisé au titrage du vin non débarrassé des tannines.

n_1 = le nombre de centimètre cube de MnO_4K utilisé au titrage du vin débarrassé des tannines.

f = le facteur par lequel on doit multiplier le nombre de centimètre cube de MnO_4K pour l'amener à n/100 précis.

L'analisi polarografica delle leghe ultraleggere a base di magnesio.

Di

G. Semerano.

Istituto di Chimica Fisica della R. Università, Padova.

(Eingelangt am 6. Juli 1938.)

L'importanza assunta attualmente dal magnesio e dalle leghe ultraleggere a base di magnesio mi ha indotto a elaborare un metodo di analisi chimica qualitativa e quantitativa di dette leghe che, oltre ad essere semplice ed esatto, fosse anche notevolmente rapido ed applicabile ai componenti presenti in piccola proporzione.

Com'è noto, il metodo polarografico ha dimostrato di soddisfare a questi requisiti nel caso dell'analisi degli acciai, degli ottoni, dell'alluminio. Era quindi logico attendersi che, una volta stabilite le necessarie condizioni sperimentali, si sarebbero avuti buoni risultati anche nel caso dell'analisi delle leghe ultraleggere a base di magnesio, tanto più che il magnesio e i componenti presenti generalmente in maggiore proporzione in dette leghe (alluminio, cerio) sono tra i più elettropositivi. La loro deposizione, al catodo a goccia di mercurio, avviene quindi per ultima e non maschera o influenza sfavorevolmente quella dei componenti più nobili, presenti di solito in minore proporzione.

Si rendono così superflue, molte volte, le separazioni preventive dei componenti, con conseguente vantaggio della rapidità e dell'esattezza delle determinazioni.

Data la varietà degli elementi che possono essere presenti, è comprensibile però, d'altra parte, che non sempre si possono analizzare le soluzioni così come esse risultano dall'intacco delle leghe con gli acidi. Bisogna invece assogettarle ad opportuni trattamenti.

Essi sono, ad esempio, indispensabili per un esatto dosamento dell'alluminio. Il potenziale normale di deposizione dell'alluminio differisce di ben 0,34 v. da quello del magnesio. Nelle leghe ultraleggere il magnesio è però in grande eccesso; di conseguenza la differenza tra i potenziali effettivi di deposizione è notevolmente minore e le „onde di diffusione" dell'alluminio non risultano ben sviluppate. Si aggiunga a ciò l'altro fatto che le

soluzioni dei sali di alluminio sono notevolmente idrolizzate e che, se la neutralizzazione delle soluzioni risultanti dall'intacco delle leghe con gli acidi non viene effettuata in modo opportuno, si va incontro ad uno di questi inconvenienti.

1. O la soluzione risulta poco acida e parte dell'alluminio non si trova più in soluzione allo stato di catione trivalente; la sua onda di diffusione risulta quindi di altezza ridotta.

2. O la soluzione resta troppo acida e l'onda di diffusione dell'ione idrogenico, che precede di poco quella dell'alluminio, maschera o influenza l'altezza misurabile di quest'ultima.

Un'azione simile è esercitata dall'ione idrogenico anche sull' onda di diffusione del manganese.

Com'è noto, la concentrazione di un catione nella soluzione, e quindi la percentuale del metallo nella lega, si deducono dall'intensità della corrente di diffusione. Se le condizioni sperimentali non permettono che si stabiliscano onde di diffusione ben sviluppate e di altezza corrispondente al metallo disciolto, il dosamento di esso, in questo caso l'alluminio o il manganese, risulta inesatto.

Le difficoltà relative alla determinazione quantitativa dell' alluminio e del manganese possono essere completamente e facilmente superate mediante l'esatta considerazione dell'equilibrio d'idrolisi dei sali di alluminio in soluzione acquosa e una conseguente ragionevole neutralizzazione delle soluzioni da elettrolizzare.

Altri inconvenienti che si possono presentare nell'analisi polarografica delle leghe in questione possono dipendere dalla insufficente diversità dei potenziali di deposizione di alcuni componenti, sia per la vicinanza dei loro potenziali normali che per gli spostamenti dovuti a differente concentrazione dei componenti a potenziale normale di deposizione sufficientemente diverso.

Tra le sovrapposizioni delle onde di diffusione, che si possono verificare nell'elettrolisi delle soluzioni ottenute per semplice intacco delle leghe con gli acidi, sono da ricordare le seguenti: zinco-nichelio, piombo-tallio-stagno, cadmio-indio, alluminio-cerio.

Quasi tutte possono essere evitate mediante l'impiego di opportune soluzioni fondamentali. Alle altre si può ovviare mediante la separazione preventiva dei componenti con i reattivi della comune analisi chimica.

A quest'ultimo artificio si ricorrerà però soltanto quando non è possibile diversamente, per non dovere rinunciare ad uno dei pregi maggiori del metodo, quello, cioè, di poter analizzare con la stessa rapidità leghe di costituzione relativamente semplice e leghe più complicate.

Allo stato attuale delle ricerche, tra gli elementi che interessano le leghe ultraleggere a base di magnesio, possono essere ricercati e dosati

i seguenti: alluminio, antimonio, arsenico, bismuto, cadmio, cerio, cobalto, cromo, ferro, indio, manganese, molibdeno, nichelio, piombo, samario ed altri metalli delle terre rare, stagno, tallio, titanio, vanadio e zinco.

Non determinabili il silicio e il magnesio. Il dosamento del componente principale viene eseguito però, generalmente e con più convenienza, per differenza.

Le figure 1 e 2 riproducono i diagrammi polarografici ottenuti dall'analisi di due tipi di elektron molto usati nella pratica, il primo

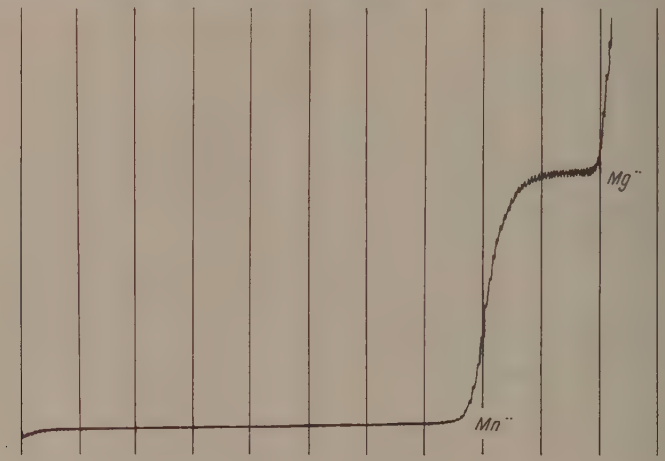


Fig. 1.

contenente soltanto manganese, il secondo anche zinco ed alluminio.

Diagrammi analoghi sono stati ottenuti con molti altri tipi di leghe ultraleggere. In alcuni casi, con una sola elettrolisi, e quindi in pochi minuti, si sono riconosciuti e dosati fino a sette, otto metalli contemporaneamente presenti.

Per finire, si ricorderanno alcuni vantaggi che il metodo polarografico presenta e le difficoltà che potranno opporsi, in alcuni casi, alla sua introduzione nella pratica corrente di laboratorio.

L'analisi polarografica può essere eseguita in un tempo molto breve e che può venire ancora ridotto rinunciando al rilevamento fotografico delle curve di polarizzazione e, quindi, ad una notevole esattezza ($\pm$ 1%).

L'analisi quantitativa può essere resa contemporanea alla qualitativa, senza richiedere una maggiore spesa di tempo o di reattivi. Quest'ultima è, del resto, sempre molto piccola.

L'elettrolisi di una stessa soluzione può essere eseguita parecchie volte di seguito ottenendo risultati perfettamente riproducibili senza che venga alterata la composizione della soluzione. Dopo essere stata assoggettata all'indagine polarografica, la soluzione può essere quindi analizzata qualitativamente e quantitativamente con altri procedimenti.

La grande sensibilità del metodo polarografico permette l'impiego di quantità molto piccole di lega, ciò che può essere in alcuni casi di grande vantaggio. È possibile, inoltre, la ricerca e il dosamento delle impurezze sino a quantità dell'ordine di 0,0001%. Analisi polarografiche di campioni

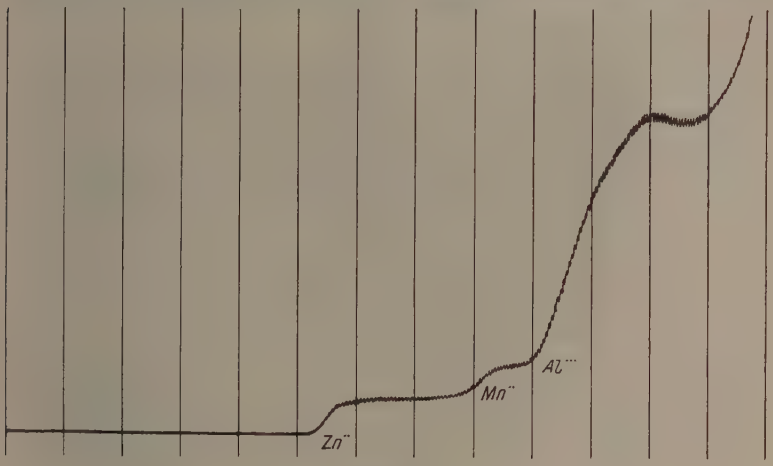


Fig. 2.

del magnesio più puro che oggi si trovi sul mercato (Mg > 99,95) hanno confermato questa grande sensibilità del metodo.

I diagrammi ottenuti possono essere conservati come prova delle misure eseguite ed essere consultati ogni qualvolta se ne ripresentasse l'occasione.

A questi vantaggi si contrappongono l'impossibilità attuale di dosare il silicio e il magnesio, il costo relativamente alto dell'apparecchio e la necessità di buone conoscenze teoriche e pratiche del metodo da parte dell'operatore.

Riassunto.

L'analisi polarografica delle leghe ultraleggere a base di magnesio.

L'importanza attuale delle leghe ultraleggere a base di magnesio ha indotto l'Autore ad elaborare un metodo di analisi qualitativa e quantitativa di dette leghe che, accanto alla necessaria esattezza, presentasse il pregio di una grande rapidità.

Il metodo polarografico, dimostratosi particolarmente indicato sotto questi punti di vista, per l'analisi di altri prodotti metallurgici (acciai, ottoni, alluminio, ecc.), risponde perfettamente allo scopo anche per le leghe ricche di magnesio.

Vengono illustrati i risultati conseguiti nell'analisi di alcune delle leghe ultraleggere più comuni.

Zusammenfassung.

Die polarographische Analyse magnesiumreicher Legierungen.

Die aktuelle Bedeutung magnesiumhaltiger Leichtmetalle hat den Verfasser veranlaßt, eine qualitative und quantitative analytische Methode für solche Legierungen auszuarbeiten, die neben der notwendigen Genauigkeit den Vorzug schneller Ausführbarkeit besitzt.

Die polarographische Methode, die sich unter diesen Gesichtspunkten besonders für die Analyse anderer metallurgischer Produkte, wie Stahl, Messing, Aluminium usw., als geeignet erwiesen hat, ist ebensogut für magnesiumreiche Legierungen anwendbar.

Es werden die Resultate wiedergegeben, die bei der Analyse einiger der gewöhnlichsten ultraleichten Legierungen erhalten worden sind.

Zur Verwendung des Bleisuperoxyds in der Mikro-Elementaranalyse.

Von

J. Lindner.

Aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 11. Juli 1938.)

Von den beiden Mitteln, die zur Vermeidung von Störungen durch Stickstoffoxyde in der Verbrennungsanalyse bisher Eingang gefunden haben, dem Bleisuperoxyd und dem metallischen Kupfer, hat *Fr. Pregl* das erstere in die Mikroanalyse übernommen. Mit seiner „Universalfüllung" sind ungezählte Analysen in brauchbarer Weise durchgeführt worden, aber auch Schwierigkeiten und Mißerfolge wurden vielfach festgestellt, und es wird heute von keinem Fachmann bestritten werden, daß das Bleisuperoxyd eine gewichtige Fehlerquelle in der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung darstellt. Bei dieser Sachlage kann die grundsätzliche Verwendbarkeit des Superoxyds an sich gewiß nicht bestritten werden, sehr berechtigt dagegen ist die Frage, wie und wie weit sich seine unerwünschten Nebenwirkungen einschränken lassen und ob sich nicht ein Ersatz durch ein anderes Mittel rechtfertigt. Erwägt man das Maß an Arbeit, das zur Durchführung von Elementaranalysen in Gesamtheit aufgeboten wird, die große Bedeutung dieser Analysen für die Forschung und nicht zuletzt auch den Wert der aufgewendeten Substanz, so erscheinen eingehende Untersuchungen zur endgültigen Klärung dieser und ähnlicher Fragen nicht nur voll berechtigt, es ist vielmehr erstaunlich, wie unvollständig die Einblicke in die Zusammenhänge noch sind und wie sehr der Analytiker noch im Dunkeln vorwärts tastet.

Die Wirksamkeit und die Nebenwirkungen des Bleisuperoxyds in der Elementaranalyse hat *J. Lindner* in einer Monographie[1] auf Grund eigener Untersuchungen[2] zusammenfassend und kritisch zu behandeln versucht. Auf die einzelnen Stellen dieser Monographie soll im folgenden mit

[1] *J. Lindner*, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Berlin 1935.

[2] *J. Lindner*, Ztschr. analyt. Chem. **66**, 305 (1925); Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2561 (1926); **63**, 1396 (1930); **65**, 1696 (1932).

einfachen Seitenangaben (Mngr. S. ...) verwiesen werden. *J. Lindner* kommt zum Ergebnis, daß die Verwendung des Superoxyds, wenn höhere Ansprüche an die Genauigkeit der Analysen gestellt werden oder wenn man zu kleineren Substanzmengen (< 3 bis 4 mg) übergehen will, zu einem unlösbaren Dilemma führt, indem bei größeren Mengen des Superoxyds die hygroskopischen Wirkungen, bei kleineren Mengen die unvollständige Aufnahme der Stickstoffoxyde Störungen verursacht. Er schlägt auf Grund dieser Feststellungen die Verwendung von metallischem Kupfer an Stelle von Bleisuperoxyd in der Mikro-Elementaranalyse vor, ein Standpunkt, der unabhängig auch von *J. B. Niederl* und *B. Whitman*[3] eingenommen, von *J. B. Niederl* und *R. T. Roth*[4] aber wieder aufgegeben wurde. In jüngster Zeit befaßt sich *A. Friedrich*[5] in einer eingehenden Untersuchung mit der Frage des Superoxyds. Er kommt zu günstigeren Ergebnissen als *J. Lindner* und glaubt, einen Widerspruch annehmen zu müssen. Die Feststellungen *Friedrich*s weichen tatsächlich zugunsten des Superoxyds von jenen *Lindner*s ab, aber auch von den einschlägigen Feststellungen *M. Boëtius'*.[6]

A. Friedrich kann bei Verwendung von 0,743 g PbO_2 50 mg Pikrinsäure, bei Verwendung von 0,112 g PbO_2 10 mg Pikrinsäure verbrennen, bevor Stickstoffoxyde nicht absorbiert über das Superoxyd hinweggehen und sich in vorgelegter Kaliumjodidlösung bemerkbar machen. Dagegen stellt *J. Lindner* (Mngr. S. 179) bei Verwendung von 0,5 g Bleisuperoxydasbest (etwa 0,45 g PbO_2) nach einer Verbrennung von 1,2 mg Nitroanilin im folgenden Versuch mit 4 mg Pikrinsäure bereits Jodausscheidung fest. Die Aufnahme von Stickstoffdioxyd betrug bei *Friedrich* im ersten Falle den siebenten, im zweiten Falle sogar den dritten Teil des berechneten Aufnahmevermögens, bevor die Absorption unvollständig wurde. Dagegen fand *Boëtius* schon unvollständige Absorption, wenn $^1/_{20}$ bis $^1/_{23}$ des berechneten Dioxyds aufgenommen war (a. a. O., S. 63).

Nicht zu beachten scheint *A. Friedrich* die ausdrückliche Erklärung *J. Lindners* (Mngr. S. 178), daß seine Versuche nicht auf Feststellung einer hinreichend vollständigen, sondern auf Feststellung einer *restlos* vollständigen Entfernung der Stickstoffoxyde abzielten. Es wird ausdrücklich zugegeben, daß die unvollständige Absorption in leichteren Fällen die Erlangung brauchbarer Analysenwerte möglicherweise nicht ausgeschlossen hätte, wie auch die Analyse gewisser stickstoffhaltiger Verbindungen, die keine Stickstoff-Sauerstoff-Bindung aufweisen, ohne Abhilfe gelingt, obgleich kleine Mengen von Stickstoffoxyden auch in solchen Fällen auftreten. Die vollständige

[3] *J. B. Niederl* und *B. Whitman*, Mikrochemie **11**, 274 (1932).

[4] *J. B. Niederl* mit *R. T. Roth*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **6**, 272 (1934).

[5] *A. Friedrich*, Mikrochemie **23**, 129 (1937).

[6] *M. Boëtius*, Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes nach der Methode von *Fritz Pregl*. Berlin 1931. S. 51.

Entfernung der störenden Oxyde aus dem Gasstrome bildet aber offenbar an sich das erstrebenswerte Ziel. Es handelt sich ferner im maßanalytischen Verfahren darum, die Einwirkung von solchen Oxyden auf das Phosphin zu vermeiden, und endlich war die Ermittlung dieser Voraussetzungen um so mehr naheliegend, weil der Erfolg mit metallischem Kupfer zuverlässig erreicht werden konnte.

Die Betrachtungen *J. Lindners* (Mngr. S. 133 bis 183) gehen auf alle störenden Nebenwirkungen des Bleisuperoxyds ein. Darunter steht aber die hygroskopische Beschaffenheit derart im Vordergrunde, daß die Entscheidung über die Brauchbarkeit des Mittels von der bestimmten Frage abhängig gemacht werden konnte: Läßt sich die Menge des Superoxyds mit Rücksicht auf seine Hygroskopizität im Interesse einer genaueren Wasserstoffbestimmung auf ein hinreichend geringes Maß beschränken, wenn gleichzeitig die vollständige Entfernung der Stickstoffoxyde aus dem Gasstrom noch gewährleistet sein soll? Dabei ist von ausschlaggebender Bedeutung, daß die maßanalytische Bestimmung des Wasserstoffes nach *J. Lindner* Übereinstimmungen von 0,02 bis 0,03% liefern sollte, während *A. Friedrich* die Abweichungen auf 0,1% zu beschränken beabsichtigt. Der Spielraum für die Wahl ergibt sich im letzteren Falle ganz bedeutend größer, zur Aufstellung einer bestimmten Schlußfolgerung müßte jedoch trotzdem das Ausmaß der hygroskopischen Wirkung des verwendeten Bleisuperoxyds streng genommen auch in diesem Falle bekannt sein.

A. Friedrich begnügt sich bei der Berücksichtigung der Hygroskopizität, die auch ihm den Anlaß zur Beschränkung der Superoxydfüllung gibt, mit der dürftigen Angabe, daß es wasseranziehend wirke und „je nach der Temperatur einen verschiedenen Gehalt an Wasser besitzt". Tatsächlich ist indessen, Gleichgewichtseinstellung vorausgesetzt, der Wassergehalt des Adsorptionsmittels von der Temperatur und vom Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft abhängig. Unter den Bedingungen der Analyse würde der Wassergehalt je nach dem Trocknungsgrade des Gasstromes schließlich zwar einen bestimmten Wert annehmen, der allerdings in hohem Ausmaß auch von der Temperatur abhinge. Da dieser Zustand aber während der Dauer einer Analyse nicht erreicht wird, hängt die im Superoxyd verbleibende Wassermenge weitgehend von der Dauer und Geschwindigkeit des Gasstromes, zugleich aber auch vom Trocknungsvermögen des verwendeten Trockenmittels (Calciumchlorid) ab, das selbst wieder mit der Temperatur schwankt. Außerdem hängt der Feuchtigkeitsgehalt des Gasstromes bei der üblichen Einrichtung des Analysenapparates auch noch von der Temperatur und vom Zustand der Kautschukschläuche und -stopfen ab, der selbst wieder im Laufe des Versuches eine Änderung durch zunehmende Trocknung erfährt (Mngr. S. 45 bis 60). Das Zusammenwirken verschiedener Einflüsse erweist sich somit im Analysenverfahren als äußerst verwickelt und die Größe einzelner Einflüsse kann

nur durch besondere Versuchsanordnungen unter Ausschaltung der übrigen Einflüsse erfaßt werden. In diesem Sinne zeigt denn auch die zweifellos sorgfältig durchgeführte Reihe von acht Analysen in der Arbeit *A. Friedrichs* (a. a. O., S. 139) neben der im ganzen zunehmenden Auswirkung der unvollständig absorbierten Stickstoffoxyde die normalen Schwankungen der Analysenwerte, die den ersten, vorläufig in beschränktem Maße sich geltend machenden Beginn der Störungen nicht erkennen lassen. Diese Schwankungen zeigen aber auch, daß mit der getroffenen Einrichtung, abgesehen von Störungen durch Stickstoffoxyde, die im maßanalytischen Verfahren beabsichtigte Exaktheit tatsächlich nicht erreicht werden kann.

Unmittelbar kennzeichnend für das Adsorptionsvermögen des Bleisuperoxyds und durch dieses bedingt ist der Verlauf der Trocknung im Gasstrom, der von *J. Lindner* unter vereinfachten Bedingungen, insbesondere im vollkommen trockenen Luftstrom, bei verschiedenen Präparaten und Temperaturen mit Hilfe der maßanalytischen Bestimmung des Wassers quantitativ verfolgt werden konnte (Mngr. S. 165).[7] Der Wassergehalt der Präparate, von der Temperatur zwar abhängig, erschöpft sich selbst nach Tagen nicht vollständig. Er schließt übrigens einen festgebundenen Dauergehalt ein, der sich nur bei starkem Erhitzen erschöpfen läßt, und kleine Mengen von Wasser werden außerdem noch durch im Superoxyd selbst ablaufende Verbrennungsprozesse nachgebildet (Mngr. S. 161). Nach der kurzen Zeit der Analyse ist der Wassergehalt weitgehend vom früheren oder späteren Abbruch des Versuches abhängig. Während die Einhaltung einer gleichmäßigen Temperatur durch die Einführung der Hohlgranate in vollkommen befriedigender Weise gesichert ist, bleibt die Einhaltung der richtigen Versuchsdauer selbst unter vereinfachten Versuchsbedingungen streng genommen undurchführbar, weil die Trocknung nicht mit dem Beginn der Analyse, sondern erst nach dem Auftreten der letzten Wassermenge bei der Verbrennung einsetzt. Dem empirischen Charakter des ganzen Vorganges zufolge kann aber ein gleicher Wassergehalt des Bleisuperoxyds vor und nach der Analyse am ehesten doch noch durch einen übereinstimmenden Vorgang bei der Vorbereitung des Apparates für die Analyse und bei der Durchführung der Analyse erzielt werden. Die Unvollkommenheiten der üblichen Analysenapparate bringen es mit sich, daß der Zeiteinfluß nicht unabhängig zur Beobachtung gelangt, vielmehr erfahrungsmäßig bei der Vorbereitung und Durchführung der Analyse verschieden vorgegangen wird (vgl. Mngr. S. 174) und die Nachwirkung zu weitgehender Trocknung bei der Vorbereitung nur unter besonderen Umständen zur Geltung gelangt.[8] Es

[7] Vgl. auch *J. Lindner*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1396 (1930).

[8] Vgl. auch *M. Boëtius*, a. a. O., S. 56; ferner auch *A. Friedrich*, Mikrochemie **9**, 20 (1931).

kann aber nicht angenommen werden, daß dieses Mitwirken weiterer Einflüsse die Unsicherheiten behebt, die in der mangelhaften Beherrschung des Zeiteinflusses auch unter vollkommeneren Umständen gelegen wären.

Der Einfluß von Zeitüberschreitungen oder -unterschreitungen konnte von *J. Lindner* größenordnungsmäßig an der Hand von Kurven (Mngr. S. 173) abgeschätzt werden. Die Schätzungen standen mit den Erfahrungen der Analyse in Übereinstimmung, es ging daraus hervor, daß die Genauigkeit der Wasserstoffbestimmung auf 0,02 bis 0,03%, die bei stickstofffreien Stoffen im maßanalytischen Verfahren bereits erreicht war, bei stickstoffhaltigen Körpern unter Verwendung von Bleisuperoxyd überhaupt nicht erzielt werden konnte. Tatsächlich ist aber diese Absicht nach der Einführung des metallischen Kupfers an Stelle des Superoxyds gelungen. Die Überlegenheit des Kupfers, vom Gesichtspunkt einer einwandfreien Versuchseinrichtung betrachtet, kann daher als unbedingt feststehend gelten.

Die Befunde *A. Friedrichs* würden keine grundsätzliche, wohl aber eine graduelle Änderung des Urteils zugunsten des Bleisuperoxyds im Gefolge haben. Die größere Wirksamkeit gegenüber den Stickstoffoxyden würde die Verwendung geringerer Mengen von Superoxyd gestatten, wobei aber zu bedenken ist, daß höhere Ansprüche an die Genauigkeit der Analyse auch um so mehr eine vollständige Beseitigung der Stickstoffoxyde erfordern. Ob und wie weit eine Berichtigung des früheren Urteils (Mngr. S. 181) gerechtfertigt ist, mußte durch neue Versuche festgestellt werden.

Versuche.

Zur Untersuchung des Absorptionsvermögens für Stickstoffoxyde stand zunächst noch ein alter Vorrat von Bleisuperoxydasbest, im folgenden *Präparat A* genannt, zur Verfügung, der auch für die Versuche über Wasseradsorption verwendet worden war (Mngr. S. 165). Auf dieses Präparat beziehen sich im besonderen die Schätzungen über die Störung der Wasserstoffbestimmung durch die Adsorptionswirkung (Mngr. S. 173). Es war von besonderem Wert, daß zur neuerlichen Prüfung der Absorptionswirkung gegenüber Stickstoffoxyden eben dieses Präparat noch verfügbar war. Es sei auch erwähnt, daß dieser Vorrat von Superoxydasbest seit Jahren den Herren Priv.-Doz. *Hernler* und *Machek* als besonders verläßliches Produkt (auf Grund der vorangegangenen Untersuchungen) bei den Verbrennungsanalysen nach *Pregl* gedient und sich als einwandfrei bewährt hat.

Präparat B stellte ein pulveriges Superoxyd dar, das durch sorgfältige Reinigung[9] aus Superoxydpräparaten gewonnen war, die ebenfalls schon zu älteren Untersuchungen gedient hatten. Dieses Produkt hat im vorliegenden gereinigten Zustand in Form von Knöllchen auch als Grundlage

[9] Vgl. *J. Lindner*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1399 (1930).

für die Untersuchung der Wasseradsorption von „körnigem“ Superoxyd gedient (Mngr. S. 165).

Präparat C war ein von E. Merck eigens für diesen Zweck frisch bezogenes „Bleisuperoxyd zur Elementaranalyse nach *Dennstedt*“.

Präparat D, ebenfalls von Merck bezogen, war „Bleisuperoxyd, manganfrei, pro analysi“, nicht für den Zweck der Elementaranalyse bestimmt, aber für die Absicht des Vergleiches von Interesse.

Präparat C unterschied sich deutlich durch den helleren Farbton, etwa dunkel kaffeebraun, vom dunkelschokoladebraunen Präparat B. D war ganz abweichend dunkelschiefergrau und als Pulver etwa $2^1/_2$mal schwerer als C. Unter dem Mikroskop zeigte D Körperchen wie Kristalltrümmer, während B und C den Charakter eines feinstverteilten, etwas zusammengeballten amorphen Niederschlages aufwiesen. In Wasser aufgeschlemmt setzte sich D rasch und klar ab, während B und C länger beständige Suspensionen gaben, wobei sich wieder die feinere Verteilung von C durch die bedeutend langsamere Klärung geltend machte.

Das Bleisuperoxyd wurde bei den Absorptionsversuchen in einem Supremaxrohr von der Weite eines *Pregl*schen Verbrennungsrohres untergebracht, das in einem 6 cm langen Aluminiumblock ruhte. Die Temperatur des letzteren wurde mittels eines Thermoregulators[10] vollkommen konstant auf 189 bis 190° gehalten. Vom Superoxydasbest A wurden, in Anlehnung an den älteren Versuch (Mngr. S. 179), wieder 0,50 g (lufttrocken), entsprechend etwas mehr als 0,45 g PbO_2, verwendet und in einer den Rohrquerschnitt ausfüllenden Schicht eingefüllt. Zum einfacheren Vergleich wurden von den pulverigen Sorten je 0,455 g verwendet und ähnlich dem Vorgehen *A. Friedrich*s in ein Schiffchen gefüllt. Es stand dafür ein Platinschiffchen von 4,2 mm Breite und 40 mm Länge zur Verfügung, in dem die Superoxyde gleichmäßig verteilt wurden.

Die Stickstoffoxyde wurden teils durch Zersetzen von Bleinitrat im Sauerstoffstrom, teils durch Verbrennen von Pikrinsäure im Sauerstoffstrom entwickelt. Von beiden Substanzen wurden im Einzelversuch je 5 mg, auf 0,1 mg genau gewogen, verwendet. Der Sauerstoffstrom war stets genau auf 200 ccm in der Stunde eingestellt und vollkommen trocken. Bleinitrat wurde in kleinen Hartglasröhrchen, mit etwas Asbest festgehalten, in das Supremaxrohr geschoben, das in diesem Falle zylindrisch und entsprechend über den Aluminiumblock hinaus verlängert war. Für die Versuche mit Pikrinsäure diente ein Verbrennungsrohr mit erweitertem Mittelteil und einer Füllung von Kupferoxyd und Bleichromat (nach den Angaben der Monographie S. 289b und 291), das mit der stromwärtigen engeren Verlängerung in den Aluminiumblock gelegt war. Die Pikrinsäure wurde im Platinschiffchen verbrannt.

---

[10] Ähnlich der Einrichtung in der Monographie, S. 310.

Der Gasstrom wurde aus dem Supremaxrohr einfach durch ein enges, nach unten gebogenes Röhrchen in Kaliumjodidlösung geleitet. Die Aufnahme des Stickstoffdioxyds war bei kleinen Mengen hinreichend vollständig. Bei größeren Mengen von Stickstoffoxyden wurde eine besondere Vorlage mit zwei Erweiterungen und Glaskugeln verwendet. Das ausgeschiedene Jod wurde teils mit $^1/_{1000}$ n-, teils mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung titriert, doch werden im folgenden alle Werte in $^1/_{100}$ n-Lösung angegeben. Auf 5,0 mg Bleinitrat wurden im Versuch ohne Superoxyd 3,02 ccm $^1/_{100}$ n-Lösung verbraucht, entsprechend der Gleichung

$$2\,NO_2 + 2\,KJ = 2\,KNO_2 + J_2.$$

Auf 0,01 ccm $^1/_{100}$ n-Lösung entfallen hierbei 4,6 γ NO_2.

Bei Pikrinsäure wurden im Versuch ohne Bleisuperoxyd bis zu 57% des Stickstoffes in Form von Stickstoffdioxyd erfaßt, in guter Übereinstimmung mit *A. Friedrich*. Bei Beachtung des höheren Stickstoffgehaltes würden auf Grund dieser Ausbeute 4 mg Pikrinsäure 5 mg Bleinitrat gleichsam äquivalent sein.

Mit Superoxydasbest A (0,5 g) und mit Superoxyd B (0,455 g) wurden die Absorptionsversuche unter Verwendung von je 5,0 mg Bleinitrat 30mal hintereinander durchgeführt. In beiden Fällen trat schon beim ersten Versuch eine merkliche Jodausscheidung ein; bei den folgenden Versuchen erfolgte Schritt für Schritt eine Zunahme, naturgemäß mit einigen Schwankungen verbunden. Diese Unregelmäßigkeiten sind in der Tabelle I durch Zusammenziehen der Bestimmungen weitgehend ausgeglichen.

Größenordnungsmäßig ergibt sich die Wirkung der beiden Präparate als gleich. Etwas vollständiger ist die Absorption immerhin beim pulverigen Produkt B, doch darf daraus nicht auf einen Nachteil der Verteilung auf Asbest geschlossen werden. Beide Versuchsreihen stehen in befriedigender Übereinstimmung mit den eigenen älteren Angaben (vgl. Mngr. S. 179), doch trat eine sprunghafte Vermehrung der Jodausscheidung bei den neuen Beobachtungen nicht hervor.

Die Superoxydpräparate waren vor den Versuchen einige Stunden im trockenen Luftstrom bei 189 bis 190° getrocknet worden, doch traten bei Verwendung eines kurz getrockneten Präparates oder eines feuchten Luftstromes keine ausschlaggebenden Unterschiede auf. Verzögerung des Gasstromes auf die Hälfte hatte die zu erwartende vollständigere Absorption zur Folge.

Bedeutend größer waren die Jodausscheidungen bei der Verbrennung von (je 5 mg) Pikrinsäure. Möglicherweise liegt dies nicht allein an der stärkeren Entwicklung von Stickstoffoxyden, sondern auch noch daran, daß zum Teil Stickoxyd (NO) über das Bleisuperoxyd hinweggeht und vor der Berührung mit dem Kaliumjodid mit dem Sauerstoff Stickstoff-

dioxyd bildet. Im Grunde würde natürlich das Auftreten von Stickoxyd und sein Verhalten gegenüber Bleisuperoxyd eine gesonderte Untersuchung erfordern.

Merklich günstiger fielen die Versuche mit dem Merckschen Präparat C aus, das einen Vorteil dieser Art schon nach der Farbe und der daran erkennbaren feineren Verteilung erwarten ließ. 0,455 g davon nahmen bei vollkommen übereinstimmender Durchführung der Untersuchung das Stickstoffdioxyd aus je 5 mg Bleinitrat in den beiden ersten Versuchen ganz vollständig auf, in den nächsten Fällen bis auf ganz geringe Spuren. Nach einigen Versuchen verliert sich jedoch die höhere Aktivität weitgehend.

Die vorteilhaften Ergebnisse *A. Friedrichs* konnten indessen auch mit Präparat C nicht erzielt werden. Das machte sich ganz besonders bei einigen Versuchen mit 0,12 g dieses Superoxyds (in Anlehnung an 0,112 g bei *Friedrich*) geltend, die von Anfang an eine starke Jodausscheidung ergaben, und zwar 0,06, 0,10 und 0,21 ccm $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung in drei Versuchen, angegeben im Sinne der unten folgenden Tabelle I.

Der Einfluß des Verteilungsgrades trat mit voller Schroffheit bei den Versuchen mit 0,455 g des schweren, grauen Präparates D hervor. Von den auftretenden Stickstoffoxyden wurde sowohl bei Bleinitrat als auch bei Pikrinsäure schon im ersten Versuch nur etwa die Hälfte aufgenommen, und nach 3 bis 4 Versuchen ging die Wirkung völlig verloren.

In der Tabelle I sind die Jodausscheidungen, angegeben in Kubikzentimetern $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung, übersichtlich zusammengestellt. Es ist selbstverständlich, daß es sich bei derartigen Versuchen nicht um genau reproduzierbare Werte handeln kann.

Tabelle I.

PbO_2	je 5 mg	ccm $^1/_{100}$ n-Lösung bei Versuch					
		1	2	1 bis 5	1 bis 10	1 bis 20	1 bis 30
A	$Pb(NO_3)_2$	0,03	0,04	0,36	0,95	2,8	7,2
B	$Pb(NO_3)_2$	0,02	0,04	0,21	0,60	2,0	4,8
C	$Pb(NO_3)_2$	0,00	0,00	0,005	0,22	1,3	—
D	$Pb(NO_3)_2$	1,25	1,9	—	—	—	—
B	Pikrinsäure	0,03	0,06	0,8	—	—	—
D	Pikrinsäure	1,7	2,4	—	—	—	—

Der eindeutige und weitgehende Zusammenhang zwischen Wirksamkeit und Verteilungsgrad zeigt klar, daß das Stickstoffoxyd nach der anzunehmenden Gleichung $PbO_2 + 2\,NO_2 = Pb(NO_3)_2$ nur an der Oberfläche der Körner rasch aufgenommen wird und tiefere Schichten nur langsam in Reaktion treten. Ähnlich muß es sich mit Stickoxyd verhalten.

Es war daher anzunehmen, daß mit der größeren Wirksamkeit gegenüber den Stickstoffoxyden eine stärkere hygroskopische Wirkung der Präparate Hand in Hand gehen müsse. Um einen experimentellen Beweis dafür zu erbringen, wurden die drei Präparate B, C und D, die eine übereinstimmende Behandlung erlaubten, vergleichend auf ihr Aufnahmevermögen für Wasser untersucht. Je 10 g der pulverigen Substanz, lufttrocken gewogen, wurden in Wägegläschen mit gut eingeschliffenen Stopfen von 4 cm Weite eingefüllt und darauf die genauen Gewichte festgestellt, die die Präparate a) über 10%iger Natriumchloridlösung, b) in freier Luft, c) über Calciumchlorid, d) über 70%iger Schwefelsäure und e) über Phosphorpentoxyd annahmen. Schließlich wurden alle Präparate gleichzeitig in einem Exsikkator bei Gegenwart von Bariumoxyd unter Verwendung eines großen Luftbades 24 Stunden auf 190 bis 195° erhitzt.

Tabelle II. Wassergehalt von 10 g PbO_2 in Milligramm H_2O.

	PbO_2-Präparat		
	B	C	D
a) über 10% NaCl-Lösung	33	179	0,6
b) in freier Luft	18	53	0,3
c) über Calciumchlorid ...	14	34,5	0,7
d) über 70%iger H_2SO_4 ..	13,5	32,5	0,7
e) über P_2O_5	12,5	27,5	?

Die Gewichte ließen sich bei Wiederholung der Versuche nicht genau reproduzieren, sondern stellten sich nach der intensiven Trocknung etwas höher ein. Möglicherweise spielte auch noch Adsorption anderer Art mit, da die Präparate z. B. bei längerem Stehen über Phosphorpentoxyd nach Erreichung eines niedrigsten Gewichtes eine allmähliche Zunahme zeigten, im übrigen auch bei einem zweiten Erwärmen auf 195° nicht wieder auf das tiefste Gewicht zurückgingen. Gegenüber diesen Nebenerscheinungen steht jedoch die Änderung des Wassergehaltes derart im Vordergrunde, daß der Vergleich ein vollständig eindeutiges Bild ergibt.

In der Tabelle II sind die Mehrgewichte, somit die Wassergehalte der Präparate B, C und D im Vergleich mit den Gewichten nach Trocknung bei 195° zusammengestellt, und zwar jene Übergewichte, die die Präparate nach der ersten intensiven Trocknung bei 195° nachträglich bei gewöhnlicher Temperatur wieder annahmen.

Zu beachten ist zunächst, daß die bei 195° getrockneten Präparate im Grunde nicht als „wasserfrei" zu betrachten sind (vgl. Mngr. S. 163).

Die geringen Gewichtsänderungen von Präparat D sind unregelmäßig und eine eindeutige hygroskopische Anziehung von Wasser tritt überhaupt nicht in Erscheinung, während gegenüber Stickstoffoxyden immerhin eine beträchtliche Wirkung festzustellen war. Beim feinstverteilten Präparat C ist die Aufnahme von Feuchtigkeit das Zwei- bis Dreifache von jener bei B. Im Verhalten gegen Stickstoffoxyde ist nicht die Menge der

gebundenen Oxyde entscheidend, sondern das Maß, in dem die Absorption unvollständig wird, so daß ein genau übereinstimmender Vergleich schwer möglich ist. Es ist jedoch zu beachten, daß nach den Zahlen der Tabelle I in den ersten 10 Versuchen vom Superoxyd B 98%, vom Superoxyd C 99,3% der gesamten aufgebotenen Stickstoffdioxyde wirklich gebunden wurden.

Im ganzen tritt daher beim Übergang von Präparat D zu B und C in der Hygroskopizität eine steilere Abstufung hervor als in der Wirksamkeit gegenüber Stickstoffoxyden. Im selben Ausmaß müßte aber auch bei einer Untersuchung des Trocknungsverlaufes, wie sie den Schätzungen in der Monographie zugrunde liegt, der Einfluß ungleicher Versuchsbedingungen beim Präparat D naturgemäß ganz in den Hintergrund treten, beim Präparat C dagegen gegenüber B an Bedeutung gewinnen.

Schlußfolgerungen.

Aus den gewonnenen Feststellungen ergeben sich die folgenden für die Beurteilung des Bleisuperoxyds vom Standpunkt der Elementaranalyse wichtigen Schlußfolgerungen. Es ist hierbei zu beachten, daß der Aufgabe des Superoxyds als Bindemittel für Stickstoffoxyde an dieser Stelle allein nur die im Vordergrund stehenden hygroskopischen Störungen gegenübergestellt sind.

Verschiedene Präparate von Bleisuperoxyd zeigen ein verschiedenes Aufnahmsvermögen für Stickstoffoxyde. Mit zunehmendem Verteilungsgrad wächst das Aufnahmsvermögen, zugleich aber auch, und sogar in erhöhtem Maße, die hygroskopische Wirkung.

Die von *J. Lindner* durchgeführten Untersuchungen über beide Wirkungen sind an übereinstimmenden, bzw. gleichen Präparaten vorgenommen und die Angaben über das Bindungsvermögen für Stickoxyde haben sich in den neuen Versuchen bestätigt. Seine früheren Schätzungen über die Wirkungen des Superoxyds und über die Schwierigkeiten, die sich einer Bemessung der richtigen Menge des Präparates entgegenstellen, müssen daher aufrecht bleiben.

Wirksamere Superoxydpräparate werden zwar in geringerer Menge eine hinreichende Entfernung der Stickstoffoxyde aus dem Gasstrom ermöglichen, doch kann dann aus der geringeren Menge des Superoxyds nicht auf eine geringere Störung der Wasserstoffbestimmung geschlossen werden.

Gegenüber der „Universalfüllung", die einen Bleisuperoxydvorrat gleichsam für die ganze Lebensdauer der Verbrennungsröhre einschließt, muß grundsätzlich in der Genauigkeit der Wasserstoffbestimmung ein Fortschritt erreichbar sein, wenn man sich auf eine geringere Menge des Superoxyds beschränkt und eine öftere Erneuerung dieses Füllungsbestandteiles in Kauf nimmt. Der Gedanke lag wie den Untersuchungen von *A. Friedrich* so auch denen von *J. Lindner* (Mngr. S. 181) zugrunde.

Es könnte im Sinne *Friedrichs* sehr wohl möglich sein, die Fehler in den Wasserstoffwerten, soweit sie auf das Superoxyd zurückzuführen sind, auf Beträge von 0,1% herunterzudrücken.

Die neuen Feststellungen zeigen indessen, daß eine zuverlässige Wahl der richtigen Menge des Superoxyds eine Bestimmung der Wirksamkeit des jeweiligen Präparates zur Voraussetzung hätte. Diese Feststellungen kennzeichnen aber auch ganz allgemein die Unsicherheiten, die der Elementaranalyse noch anhaften, wenn man bedenkt, daß sich die schwankenden Wirkungen des Superoxyds bei den unzähligen durchgeführten Analysen überhaupt der Beobachtung entzogen haben. Auch bei Beibehaltung der Universalfüllung wäre offenbar die Menge des Superoxyds sinngemäß unter anderem von seiner Wirksamkeit abhängig zu machen, wenn der günstigste Erfolg erzielt werden sollte.

Den kaum übersehbaren verwickelten Verhältnissen, die in den Wirkungen des Superoxyds zutage treten, steht gegenüber, daß metallisches Kupfer einerseits eine zuverlässig vollständige Zerstörung der Stickstoffoxyde gestattet und anderseits überhaupt keine Störungen in der Wasserstoffbestimmung verursacht, darüber hinaus aber auch die übrigen vielfältigen Fehlerquellen des Superoxyds nicht aufweist. Der Vorrang, der dem Kupfer als einwandfreiem Behelf zukommt, ist daher ein vielfacher und unbestreitbarer.

Der wesentliche und wichtige Vorteil des Bleisuperoxyds liegt in der unleugbar einfacheren Handhabung. Aber auf diesen Vorteil muß zum großen Teil verzichtet werden, sofern man sich im Interesse genauer und zuverlässiger Analysen zur Anwendung kleiner Superoxydmengen und zum öfteren Austausch entschließt.

Der Nachweis unvollständiger Absorption der Stickstoffoxyde durch das Bleisuperoxyd soll auch in dieser ergänzenden Darstellung nicht bedeuten, daß die Analysen in allen Fällen falsch ausfallen, d. h. Fehler auffälliger Art aufweisen müßten. Wohl aber wird der Standpunkt vertreten, daß die unvollständige Absorption grundsätzlich als Anzeichen einer Unvollkommenheit und als Quelle von Unsicherheit zu betrachten ist.

Elektroanalyse mit kleinen Substanzmengen.

II. Mitteilung.[1]

Silberbestimmungen.

Von

F. Hernler und **R. Pfeningberger.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 12. Juli 1938.)

Im folgenden soll über die elektrolytische Abscheidung des Silbers aus verschiedenen Lösungsmitteln kurz berichtet werden. Dabei mußten natürlich auch die bereits vorliegenden mikrochemischen Arbeiten über diesen Gegenstand einer Nachprüfung unterzogen werden, wobei allerdings nicht immer alle gemachten Angaben vollinhaltlich bestätigt werden konnten. Immerhin war es möglich, fast aller auftretenden Schwierigkeiten Herr zu werden, wozu selbstverständlich das aus der Makroanalyse stammende große Tatsachenmaterial und die hier vielfach gesammelten Erfahrungen erfolgreich herangezogen und verwertet werden konnten.

Die für die Analysen benötigte Silberlösung wurde in der Weise hergestellt, daß Silbernitrat „p. a." durch wiederholtes Umkristallisieren unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln weitestgehend gereinigt wurde; der Gehalt der daraus hergestellten Lösung wurde makroanalytisch sowohl als Silberchlorid, wie auch elektrolytisch überprüft, durch entsprechendes Verdünnen daraus eine Lösung bereitet, die im Kubikzentimeter 1,000 mg Ag enthielt und dann eine noch verdünntere hergestellt, deren Gehalt 0,200 mg Ag im Kubikzentimeter betrug.

a) Bestimmung aus salpetersaurer Lösung.

Die Abscheidung des Silbers aus salpetersaurer Lösung wurde zunächst in Anlehnung an die mikroelektrolytische Kupferbestimmung nach

[1] Vgl. *F. Hernler* und *R. Pfeningberger*, Mikrochemie **21**, 116 (1936).

F. Pregl in seiner Originalapparatur[2] bei einer maximalen Badspannung von 1,3 bis 1,4 Volt versucht. Trotz Anwendung von Alkohol oder auch Weinsäure zur Vermeidung anodischer Abscheidung von Silbersuperoxyd konnten dabei aber, wenigstens bei Mengen unter 2 mg Silber, keine brauchbaren Analysenzahlen mehr erhalten werden, gleichgültig, ob dabei die Elektrolyse in der Kälte zur Durchführung gelangte oder ob bei einer Temperatur von 60 bis 70° gearbeitet wurde, wobei selbstverständlich vor Schluß der Analyse durch Einhängen des Elektrolysiergefäßes in kaltes Wasser stark gekühlt wurde. Da bei diesen Versuchen weder eine anodische Abscheidung von Silbersuperoxyd nachgewiesen werden konnte, noch ein Abbröckeln von Silberteilchen an der Kathode zu beobachten war und auch eine unvollständige Abscheidung des Silbers kaum in Frage kam, ist wohl der Schluß berechtigt, daß die stets zu tiefen Analysenergebnisse ihre Ursache in der erheblichen Löslichkeit des Silbers in Salpetersäure haben, die sich eben beim Arbeiten mit so kleinen Substanzmengen doch schon unangenehm bemerkbar macht; wird doch bei dieser einfachen Arbeitsweise kein Ersatz des Elektrates durch Wasser nach Beendigung der Elektrolyse vorgenommen.

Es war daher zu erwarten, daß durch Anwendung einer Elektrolysenapparatur, die ein vollständiges Auswaschen ohne Stromunterbrechung ermöglichte, diese Fehlerquelle vermieden werden konnte und auch die Abscheidung des Silbers aus salpetersaurer Lösung, die ja makroanalytisch recht gut durchführbar ist, auch beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen gute Ergebnisse liefert.

Zeitlich später angestellte diesbezügliche Versuche mit unserer kleinen Analysenapparatur mit Auswaschvorrichtung (s. Fußnote 1, S. 208) bestätigten auch diese Vermutung, wobei allerdings die Säurekonzentration nicht zu hoch gehalten wurde und je nach der Silbermenge dem Elektrolyt 1 bis 3 Tropfen konz. Salpetersäure zugesetzt wurden. Die Elektrolyse selbst wurde, abgesehen vom Zusatz einiger Tropfen Alkohol zur Vermeidung anodischer Silbersuperoxydabscheidung, ganz analog wie die Kupferbestimmungen (vgl. I. Mitteilung, a. a. O.) durchgeführt, die Spannung wurde zwischen 1,3 und 1,4 Volt gehalten und bei einer Temperatur von 40 bis 50° gearbeitet. Vor Schluß der Elektrolyse wurde durch Einhängen des Elektrolysiergefäßes in kaltes Wasser gekühlt, schließlich das Elektrat vollständig durch Wasser ersetzt, die Kathode in bekannter Weise durch Eintauchen in Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und durch Hochhalten über ein erhitztes Asbestdrahtnetz getrocknet. Die Wartezeit vor dem Wägen betrug höchstens 10 Minuten. Vor jeder Bestimmung wurde die Kathode gereinigt und bei den Wägungen selbst

[2] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse. 1. Aufl., Berlin 1917. S. 144; 4. Aufl. *(H. Roth)*, 1935. S. 173.

natürlich auf Nullpunktsschwankungen genau geachtet. Wie die nachstehende, kurze Zusammenstellung zeigt, sind die Ergebnisse als recht gut zu bezeichnen.

Ag-Menge in mg	Zeit in Minuten	Auswaage in mg	Fehler in γ
0,600	20	0,609	+9
0,300	20	0,305	+5
0,100	15	0,097	−3
0,100	15	0,103	+3
0,075	15	0,081	+6
0,075	10	0,068	−7
0,060	12	0,065	+5
0,050	15	0,056	+6
0,050	12	0,052	+2

Die Ursache der fast durchwegs positiven Abweichungen der Analysenergebnisse konnte nicht ermittelt werden, vermutlich dürfte sie aber auf eine Platinwanderung zurückzuführen sein, da Einschlüsse selbst bei eigens dazu angestellten Versuchen nicht nachgewiesen werden konnten. Die geringste Ag-Menge, die aus salpetersaurer Lösung mit befriedigender Genauigkeit zur Abscheidung gebracht werden kann, muß wohl bei einer Analysendauer von mindestens 10 Minuten mit rund 50 γ angesetzt werden.

b) Bestimmung aus schwefelsaurer Lösung.

Die Abscheidung des Silbers aus schwefelsaurer Lösung wurde bereits von *A. Friedrich* und *S. Rapoport*[3] genauer untersucht und beschrieben und wir konnten die von ihnen gemachten Angaben nur vollinhaltlich bestätigen. Bei Benutzung der Originalapparatur nach *Pregl* und Einhaltung der entsprechenden Arbeitsvorschriften gelang es ohne Schwierigkeiten, die von den genannten Autoren angegebene Genauigkeit der Analysenzahlen zu erreichen.

Für Substanzmengen unter 1 mg benutzten wir dann wieder unsere kleine Analysenapparatur mit Auswaschvorrichtung (vgl. I. Mitteilung, a. a. O.) und führten die Elektrolyse in der Weise durch, daß nach dem Einmessen der Silbernitratlösung in das Elektrolysiergefäß zunächst je nach der Silbermenge höchstens 2 Tropfen konz. Schwefelsäure und zur Vermeidung einer anodischen Abscheidung von Silbersuperoxyd etwas Weinsäure oder Alkohol zugesetzt wurden. Hierauf wurde mit Wasser soweit verdünnt, daß der obere Rand des Kathodennetzes eben mit Flüssigkeit gut bedeckt war. Zu Beginn der Elektrolyse wurde rasch auf 80 bis 90° erwärmt und erst kurz vor Beendigung der Analyse wieder durch Einhängen des Elektrolysiergefäßes in kaltes Wasser gekühlt. Die Spannung wurde genau auf 1,3 Volt gehalten und erst während des Abkühlens auf 1,7 Volt gesteigert. Vor dem Herausnehmen der Elektroden wurde mit Hilfe der Waschvorrichtung das Elektrat vollständig durch Wasser ersetzt, dann erst das Elektrolysiergefäß gesenkt und die Kathode

[3] *A. Friedrich* und *S. Rapoport*, Mikrochemie **18**, 227 (1935).

durch Eintauchen in Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und in bekannter Weise in den heißen Flammengasen des Bunsenbrenners unter Dazwischenschalten eines Asbestdrahtnetzes getrocknet. Nach erfolgter Wartezeit von höchstens 10 Minuten wurde die Gewichtszunahme der Kathode bestimmt, wobei selbstverständlich wieder eventuell eingetretene Nullpunktsschwankungen genau zu berücksichtigen waren. Die Elektroden wurden vor jeder Analyse durch Einstellen in starke Salpetersäure gereinigt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Die Gewichtskonstanz der Elektrode war während aller Bestimmungen eine sehr gute. Die Kathode wurde übrigens bei sämtlichen Analysen nie mit der bloßen Hand, sondern nur mit der Platinspitzenpinzette oder mit entfetteten Rehlederhandschuhen angerührt.

Ag-Menge in mg	Zeit in Minuten	Auswaage in mg	Fehler in γ
0,600	20	0,597	— 3
0,400	20	0,388	—12
0,200	20	0,202	+ 2
0,200	20	0,198	— 2
0,150	20	0,153	+ 3
0,100	15	0,097	— 3
0,080	15	0,082	+ 2
0,060	15	0,065	+ 5
0,060	15	0,058	— 2
0,050	15	0,049	— 1
0,050	15	0,054	+ 4

Die Analysen ergaben durchwegs sehr gute Ergebnisse, wie nebenstehende, kurze Zusammenstellung zeigt.

Aus diesen Zahlen ist zu sehen, daß beim Arbeiten mit den kleinen Elektroden die Analysendauer mit 15 bis 20 Minuten angesetzt werden kann und noch Mengen bis herab zu 50 γ mit genügender Genauigkeit bestimmt werden können (vgl. dazu auch: *A. Friedrich* und *S. Rapoport*, a. a. O., S. 233).

Interessehalber wurden dann auch noch Versuche durchgeführt, bei denen von einem Zusatz an Weinsäure oder auch Alkohol abgesehen und auch mit der Dauer der Elektrolyse noch weiter heruntergegangen wurde. Die dabei erhaltenen Ergebnisse können noch als zufriedenstellend bezeichnet werden, wenn sie auch keine so gute Übereinstimmung mehr zeigen wie die vorhin angegebenen Zahlen, wie nebenstehende gekürzte Zusammenstellung ersehen läßt.

Ag-Menge in mg	Zeit in Minuten	Auswaage in mg	Fehler in γ
0,200	10	0,195	—5
0,100	8	0,096	—4
0,100	7	0,094	—6
0,050	5	0,045	—5
0,050	5	0,051	+1

Wenn sich aus diesen Ergebnissen auch der Schluß ziehen ließe, daß wenigstens bei kleinen Silbermengen unter den angegebenen Verhältnissen auch ohne Weinsäure- und Alkoholzusatz noch brauchbare Werte erhalten werden können, so wird man doch, schon aus

Sicherheitsgründen, um eine anodische Silbersuperoxydabscheidung unter allen Umständen hintanzuhalten, auf den Zusatz dieser Reduktionsmittel nicht verzichten und auch die Dauer des Stromdurchganges mit mindestens 10 Minuten ansetzen.

c) Bestimmung aus cyankalischer Lösung.

Die Abscheidung des Silbers aus cyankalischer Lösung wurde bereits von *K. Neumann-Spallart*[4] beschrieben, der die Bestimmung in der *Pregl*-Apparatur mit einem geringen Überschuß an KCN bei einer Stromstärke von 3 bis 5 Amp. und einer Spannung von 3,5 bis 4 Volt unter Erwärmen durchführt. Die Arbeitsweise selbst ist weitgehend der der *Pregl*schen Kupferbestimmung angeglichen und die erhaltenen Analysenzahlen stimmen bis auf wenige Gamma mit der angewandten Silbermenge überein.

Die Wiederholung dieser Versuche, bei denen nur mit einer geringeren Stromstärke gearbeitet wurde, führte nun zu vollständig unbrauchbaren Ergebnissen; die gefundenen Werte für das Silber lagen durchschnittlich um 30 bis 60 γ zu niedrig, es ergaben sich demnach Fehler von der gleichen Größenordnung, wie sie auch *A. Friedrich* und *S. Rapoport* (a. a. O., S. 228) angeben (vgl. a. *R. Strebinger* und *J. Pollak*,[5] Fußnote S. 52).

Diese zu tief liegenden Analysenzahlen konnten ihre Erklärung aber nicht etwa in einer unvollständigen Silberabscheidung finden, die im Gegenteil als eine weitgehend vollständige bezeichnet werden muß; es gelang wenigstens in keinem der untersuchten Fälle, nach Beendigung der Analyse in der Flüssigkeit Silbermengen von der Größenordnung der angegebenen Fehler nachzuweisen. In einem besonderen Falle z. B. wurden die Elektrate von drei Bestimmungen, bei denen sich insgesamt ein Silberdefizit von über 120 γ ergeben hatte, in einer kleinen Platinschale mit Schwefelsäure abgedampft, quantitativ in das Elektrolysiergefäß übergeführt und der Elektrolyse aus schwefelsaurer Lösung unterworfen, und zwar mit dem Erfolg, daß dabei nur eine Gewichtszunahme der Kathode um 2 γ festgestellt werden konnte.

Auch die nachweisbare Tatsache des Wiederauflösens von Silber bei der Herausnahme der Kathode aus der KCN-haltigen Flüssigkeit konnte allein für die großen negativen Fehler nicht verantwortlich gemacht werden.

Die genauere Verfolgung führte nun zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß bei diesen Versuchen von einer Gewichtskonstanz der Kathode überhaupt nicht gesprochen werden konnte, zeigten sich doch schon während einer Bestimmung Gewichtsabnahmen, die zwischen 40 und 100 γ schwankten. Berücksichtigte man aber diese Gewichtsverluste und stellte

[4] *K. Neumann-Spallart*, Mikrochemie **2**, 157 (1924).
[5] *R. Strebinger* und *J. Pollak*, Mikrochemie **3**, 52, 56ff. (1925).

sie bei der Analyse in Rechnung, nahm man also als Leergewicht der Elektrode das nach der Elektrolyse gefundene an, dann ergaben sich Analysenzahlen, die wiederum um 20 bis 60 γ zu hoch lagen. Dabei blieb aber das Gewicht der Anode recht konstant. Die nun naheliegende Vermutung, daß diese bedeutenden Gewichtsverluste der Kathode auf einen ungünstigen Einfluß des KCN während der Elektrolyse zurückzuführen seien, konnte nicht bestätigt werden, da Blindversuche mit der gleichen oder auch größeren KCN-Menge, bei denen also lediglich der $AgNO_3$-Zusatz unterblieb, nur zu unwesentlichen Gewichtsabnahmen führten, die sich zwischen 3 und 6 γ bewegten, während sich nur in einem einzigen Falle eine solche von 10 γ nachweisen ließ.

Wenn nun auch eine Erklärung für das vollständige Mißlingen dieser Versuche nicht gegeben werden kann — und wir haben uns dabei alle Mühe gegeben —, so brachten sie uns wenigstens die Überzeugung, daß unter diesen Bedingungen an eine quantitative Abscheidung des Silbers nicht gedacht werden kann, eine Feststellung, mit der wir uns übrigens in Übereinstimmung mit *A. Friedrich* und *S. Rapoport* befinden.

Auch *R. Strebinger* und *J. Pollak* (s. Fußnote 5, S. 212) haben sich mit der mikro-elektrolytischen Abscheidung von Silber aus cyankalischer Lösung beschäftigt, die sie zwar nicht zur direkten Bestimmung von Silber, sondern zur Ermittlung von Chlor und Brom nebeneinander benützten, indem sie zunächst die Summe von AgCl und AgBr bestimmten, hierauf diese mit warmer Cyankaliumlösung in Lösung brachten und nun die Menge des darin enthaltenen Silbers auf elektrolytischem Wege feststellten. Die Elektrolyse selbst führen sie in der *Pregl*-Apparatur bei einer Spannung von 3,5 bis 4 Volt und einer Stromstärke von 0,1 bis 0,2 Amp. durch, arbeiten mit einem Überschuß an KCN und unter gleichzeitigem Zusatz von Kalilauge, wodurch einmal ein gut haftender Niederschlag erzielt, dann aber auch die Gewichtsabnahme der Kathode während der Elektrolyse weitgehend eingeschränkt werden soll. Vor dem Abschalten des Stromes wird das Elektrat mit Hilfe einer Absaugevorrichtung mit Heberrohr vollständig durch Wasser ersetzt, um Silberverluste zu vermeiden, die sich sonst dadurch ergeben würden, daß es beim Herausnehmen der Kathode durch anhaftende KCN-Lösung zur Wiederauflösung von Silber käme, das dann beim darauffolgenden Waschen verlorengehen müßte.

Die Wiederholung dieser Versuche ergab für Silbermengen über 1 mg recht gute Ergebnisse und es konnte bei genauer Einhaltung der Arbeitsvorschriften von *Strebinger* und *Pollak* die von ihnen angegebene Genauigkeit der Bestimmung mit ganz wenigen Ausnahmen sicher erreicht werden. Weniger gut fielen aber die Analysenzahlen bei Silbermengen unter 1 mg aus und wir suchten diesem Übelstand durch Änderungen der Versuchsbedingungen, wie der KCN-Konzentration, Verwendung verschiedener Leitelektrolyte, Arbeiten bei verschiedenen Temperaturen usw., zu begegnen.

Bezüglich der KCN-Konzentration sind wir auf Grund unserer Versuche schließlich zur Überzeugung gelangt, daß, entgegen den Erfahrungen aus der Makroanalyse, ein Überschuß an KCN möglichst zu vermeiden ist, ferner nur reinstes KCN dazu verwendet werden darf, das auch frei von geringsten Mengen Cyanat sein muß; deshalb ist es zweckmäßig, die KCN-Lösung, die wir in einer Stärke von etwa 0,3% zur Anwendung brachten, tunlichst frisch zu bereiten, jedenfalls aber keine alten KCN-Lösungen dazu zu benutzen.

Von den verschiedenen Salzen, die wir als Leitelektrolyten untersuchten, hat sich weitaus am besten Ammonsulfat bewährt, das wir in Form einer n-Lösung in wechselnden Mengen dem Elektrolyten zusetzten.

Bei der Abscheidung geringer Silbermengen bei Gegenwart von Ammonsulfat scheint der Einfluß kleiner Mengen Kalilauge belanglos zu werden, wenn er sich auch bei größeren Silbermengen gut bewährt hat, jedenfalls konnte bei diesen Versuchen kein besonderer Einfluß auf die Analysenzahlen mehr festgestellt werden.

Das Arbeiten bei zu hoher Temperatur macht sich nachteilig bemerkbar und wir haben schließlich nur mehr so schwach erwärmt, daß dadurch eben noch eine ständige Bewegung des Elektrolyten gewährleistet war. Wird dann vor Schluß der Elektrolyse wie üblich gekühlt, dann werden gleich gute Ergebnisse erhalten, als wenn die Elektrolyse in der Kälte ausgeführt und die ständige Durchmischung des Elektrolyten durch Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes aufrecht erhalten wird.

Gearbeitet wurde mit unserer kleinen Elektrolysenapparatur mit Auswaschvorrichtung wiederum in der Weise, daß nach dem Einmessen der $AgNO_3$-Lösung nur soviel der 0,3%igen KCN-Lösung zugesetzt wurde, daß damit der Niederschlag eben wieder in Lösung gebracht werden konnte, hierauf wurde n-Ammonsulfatlösung in der in der Tabelle angegebenen Menge, gelegentlich außerdem auch noch 1 bis 2 Tropfen n-Kalilauge zugegeben, mit Wasser bis knapp über den Rand der Elektrode aufgefüllt und bei einer Spannung von 3,5 bis 4 Volt unter ganz schwachem Erwärmen elektrolysiert. Vor der Beendigung der Bestimmung wurde gekühlt, das Elektrat vollständig durch Wasser ersetzt, die Kathode mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und ihre Gewichtszunahme festgestellt. Die Silberabscheidung war meist von schön weißer Farbe, glänzendem Aussehen und festhaftend. Nur in wenigen Fällen machte sie einen weniger dichten Eindruck, war dann auch meist von gelblicher Färbung und in diesen Fällen kam es dann auch vor, daß die gefundenen Werte die zulässige Fehlergrenze überstiegen; es konnten aber dann jedesmal durch Auflösen in Salpetersäure und neuerliche Abscheidung des Silbers aus ammoniakalischer Lösung die richtigen Werte erhalten werden. Die Analysenergebnisse sind aus nachstehender Zusammenstellung zu ersehen:

Ag-Menge in mg	n-$(NH_4)_2SO_4$ in Tropfen	1 bis 2 Tropfen n-KOH	Zeit in Minuten	Auswaage in mg	Fehler in γ	Gewichtsverlust der Kathode in γ	Fehler in γ [6]
0,800	10	—	20	0,787	—13	—4	— 9
0,600	10	+	20	0,591	— 9	—3	— 6
0,600	10	—	18	0,604	+ 4	—1	+ 5
0,400	8	—	18	0,409	+ 9	—1	+10
0,200	8	—	15	0,194	— 6	—2	— 4
0,200	6	+	15	0,190	—10	—8	— 2
0,200	4	—	15	0,185	—15	—4	—11
0,200	8	—	20	0,194	— 6	—2	— 4
0,100	8	—	19	0,092	— 8	—3	— 5
0,100	4	+	18	0,111	+11	—1	+12
0,100	6	+	18	0,102	+ 2	—2	+ 4
0,100	6	—	15	0,095	— 5	—3	— 2
0,100	8	—	20	0,105	+ 5	—1	+ 6
0,100	7	—	18	0,093	— 7	—1	— 6
0,080	6	+	12	0,084	+ 4	—3	+ 7
0,050	8	—	18	0,054	+ 4	—6	+10
0,050	8	—	12	0,049	— 1	—2	+ 1
0,050	8	+	15	0,042	— 8	—3	— 5
0,050	7	+	16	0,054	+ 4	—3	+ 7
0,050	8	—	14	0,043	— 7	—2	— 5

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, daß die Übereinstimmung nicht mehr so gut ist, wie dies bei der Abscheidung des Silbers aus schwefelsaurer Lösung der Fall ist. Auch die Analysen selbst sind nicht mehr mit jener Sicherheit durchzuführen, die man, wenigstens schon rein gefühlsmäßig, beim Arbeiten in schwefelsaurer Lösung hat.

d) Bestimmung aus ammoniakalischer Lösung.

Die Abscheidung des Silbers aus ammoniakalischer Lösung wurde bereits von *A. Okáč*[7] beschrieben, der diese Bestimmung in einer besonderen Apparatur bei Zimmertemperatur ausführt und zur Abkürzung der Analysendauer die Bewegung des Elektrolyten durch Einleiten von Kohlendioxyd erreicht.

Die Wiederholung der Versuche in unserer kleinen Elektrolysenapparatur ergab sogleich gute Ergebnisse, gleichgültig, ob dabei, wie in der Makroanalyse üblich, mit einem geringen Zusatz von Ammonnitrat als Leitelektrolyt gearbeitet wurde oder nicht. Die Analysen selbst wurden wieder in ganz ähnlicher Weise wie früher durchgeführt, der Elektrolyt

[6] Diese Fehler sind unter Zugrundelegung des Kathodengewichtes nach der Elektrolyse berechnet.

[7] *A. Okáč*, Ztschr. analyt. Chem. **89**, 106 (1932); Mikrochemie **12**, 205 (1933).

nur ganz schwach erwärmt, um eben noch eine Durchmischung aufrecht zu erhalten. Die Spannung betrug 1,3 Volt und wurde auch gegen Schluß der Elektrolyse nie weiter als höchstens auf 1,4 Volt gesteigert. Nach Beendigung der Bestimmung wurde wieder gekühlt, das Elektrat durch Wasser ersetzt und nach dem Waschen und Trocknen der Kathode ihre Gewichtszunahme ermittelt. Zur Bildung des Komplexsalzes wurde reiner 25%iger Ammoniak in den aus der Tabelle ersichtlichen Mengen verwendet. Die Abscheidung war durchwegs von rein weißer Farbe, sehr dicht und haftete fest an der Elektrode. Die Gewichtskonstanz der Kathode war eine sehr gute.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

Ag-Menge in mg	25%iger NH_3 in ccm	Zusatz von NH_4NO_3	Zeit in Minuten	Auswaage in mg	Fehler in γ
0,600	0,5	—	20	0,597	—3
0,400	0,5	+	18	0,402	+2
0,200	0,3	—	15	0,203	+3
0,100	0,3	—	15	0,098	—2
0,100	0,4	+	12	0,096	—4
0,050	0,3	—	15	0,055	+5
0,050	0,3	—	14	0,053	+3
0,050	0,2	+	12	0,047	—3
0,050	0,3	—	12	0,048	—2

Zusammenfassend kann über die Bestimmung kleiner Silbermengen aus verschiedenen Lösungsmitteln gesagt werden, daß die Abscheidung aus schwefelsaurer und ammoniakalischer Lösung zu den besten Ergebnissen führt und dabei auch die schönsten Fällungen erhalten werden, während sich beim Arbeiten in cyankalischer Lösung etwas größere Fehler ergeben und die Bestimmungen nicht mit der gleichen Sicherheit durchzuführen sind. Die kleinste Silbermenge, welche noch mit genügender Sicherheit auf elektrolytischem Wege unter Anwendung einer gebräuchlichen mikrochemischen Waage — wir benutzen bei unseren Arbeiten eine solche von Kuhlmann mit Fernrohrablesung — bestimmt werden kann, dürfte mit rund 50 γ gegeben sein.

Die Trennung von Silber und Kupfer auf elektrolytischem Wege scheint auf Grund unserer bisherigen Versuche recht gut durchführbar zu sein, doch sind unsere Arbeiten darüber noch nicht so weit vorgeschritten, um sie als abgeschlossen bezeichnen zu können, und es wird daher später darüber berichtet werden.

Vereinfachung der polarographischen Methode durch Einführung des „Stufenquotienten".[1]

Von

H.-E. Forche.

Aus der Chem. Abteilung des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Leipzig.

(Eingelangt am 15. Juli 1938.)

1. Abhängigkeit des Diffusionsstromes von der Zusammensetzung der Lösung.

Die von *J. Heyrovský*[2,3] und seiner Schule eingeführte elektrochemische Analysenmethode, die auf der automatischen Aufzeichnung von Stromspannungskurven mit Hilfe des Polarographen beruht, hat sich besonders für mikrochemische Untersuchungen als vorteilhaft erwiesen. Wenn das analytische Problem in der Auffindung von Spuren besteht, ist diese Methode an Empfindlichkeit und Schnelligkeit den anderen Verfahren weit überlegen. Die quantitative Auswertung des Polarogramms geschieht einfach durch Ausmessung der aufgezeichneten Stufe, während die Depolarisationsspannung, bei der eine solche Stufe auftritt, für jeden an der tropfenden Quecksilberkathode reduzierbaren Stoff einen charakteristischen Wert hat.

Der sich nach dem exponentiellen Stromanstieg einstellende Diffusionsstrom (Grenzstrom, Sättigungsstrom) und damit die Stufenhöhe ist in erster Linie der Konzentration des betreffenden Ions in der Lösung proportional. Außerdem hängt er aber noch von zahlreichen anderen Faktoren ab. So sind die Diffusionsgeschwindigkeit der Untersuchungssubstanz, die Tropfgeschwindigkeit und die Oberfläche der Quecksilberkathode von entscheidender Bedeutung.

Die Diffusion ist ihrerseits von der Temperatur, von der Viskosität der Lösung und von der Art und der Konzentration der Fremdelektrolyte abhängig.

---

[1] Die Abschnitte 1, 2 und 3 sind mit geringen Änderungen der Arbeit „Polarographische Studien", Dissertation Leipzig 1938, entnommen.

[2] *J. Heyrovský*, Mikrochemie **12**, 25 (1932).

[3] *J. Heyrovský* in *W. Böttger*, Die physikalischen Methoden der analytischen Chemie, Bd. II. Leipzig 1936.

Anderseits wird auch die Tropfgeschwindigkeit des Quecksilbers in starkem Maße von der Zusammensetzung der Lösung beeinflußt. Ich konnte feststellen, daß ein Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure ($d = 1{,}4$) auf 10 ccm einer Kaliumnitrat enthaltenden Bleilösung die Stufenhöhe derartig vergrößert, daß das Quecksilberniveau um 5 bis 10 cm gesenkt werden mußte, um wieder den richtigen Wert des Diffusionsstromes zu erhalten. Die Beobachtung dieses auffallend großen Effekts gab die Veranlassung, den Zusammenhang zwischen Tropfgeschwindigkeit, Tropfengröße und Viskosität etwas näher zu ergründen. Die Viskositätsänderung der Untersuchungslösung wurde durch Zusatz einer gesättigten Rohrzuckerlösung oder von Glycerin bewirkt, die eine starke Viskositätserhöhung ergeben, aber selbst nicht an der Quecksilberkathode reduziert werden. Es wurden die Viskosität der Lösung, das Gewicht von 60 Quecksilbertropfen und die Tropfzeit bei einem Quecksilberniveau von 90 cm bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

	Lösung I	Lösung II	Lösung III
Auslaufzeit in Sekunden	36,4	51,3	58,9
	36,2	51,4	58,9
	36,3	51,4	58,9
Reziproke Auslaufzeit	2,75	1,95	1,70
Tropfzeit von 60 Tropfen in Sek.	158,2	158,7	158,8
	158,4	157,8	158,8
	158,3	157,9	158,6
Gewicht von 60 Tropfen in Gramm	0,2315	0,2303	0,2335
	0,2319	0,2300	0,2333
	0,2316	0,2300	0,2335
Pb-Stufe in Zentimetern	2,40	2,00	1,85

Die Viskositäten wurden mit einem einfachen Auslaufviskosimeter von 5 ccm Inhalt gemessen; die in der Tabelle wiedergegebenen Zahlen bedeuten die Auslaufzeiten in Sekunden und die daraus berechneten reziproken Werte.

Die untersuchten Lösungen hatten folgende Zusammensetzung:

Lösung I: 10 ccm Pb-Lösung + 2,5 ccm 2 n-HNO_3 + 25 ccm 2 n-KNO_3-Lösung + 2 Tropfen 0,01 mol. Morphinhydrochloridlösung. Gesamtvolumen 50 ccm.

Lösung II: 10 ccm Pb-Lösung + 10 ccm gesättigte Rohrzuckerlösung + 2,5 ccm 2 n-HNO_3 + 25 ccm 2 n-KNO_3-Lösung + 2 Tropfen 0,01 mol. Morphinhydrochloridlösung. Gesamtvolumen 50 ccm.

Lösung III: 10 ccm Pb-Lösung + 10 ccm Glycerin + 2,5 ccm 2 n-HNO_3 + 25 ccm 2 n-KNO_3-Lösung + 2 Tropfen 0,01 mol. Morphinhydrochloridlösung.
Gesamtvolumen 50 ccm.

Die Bleilösung enthielt in 1000 ccm 7,240 g Blei als Bleinitrat gelöst. Das Morphin diente zur Unterdrückung der Maxima in den Stromspannungskurven.

Die Polarogramme wurden unter Luftzutritt mit der Galvanometerempfindlichkeit $^1/_{200}$ bei einer Höhe des Quecksilberreservoirs von 90 cm aufgenommen. Sämtliche Versuche wurden bei einer Temperatur von $20 \pm 1°$ ausgeführt.

Wie aus Tabelle I hervorgeht, ist die Viskosität der Glycerin enthaltenden Lösung III am größten, da diese Lösung die längste Auslaufzeit aufweist. Die Tropfzeit kann zwar bei allen drei Lösungen als konstant angesehen werden, dagegen ändert sich das Tropfengewicht merklich, jedoch nicht gleichmäßig mit der Viskosität. Die Tabelle zeigt ferner, daß die Höhe der Bleistufe nicht, wie man erwarten sollte, mit wachsendem Tropfengewicht zunimmt, dagegen läßt sich eine beträchtliche Abnahme mit steigender Viskosität feststellen. Die prozentuelle Abnahme beträgt bei Lösung II 17% und bei Lösung III 23%, bezogen auf Lösung I. Die reziproken Werte der Auslaufzeiten der entsprechenden Lösungen haben um 29% und 38% abgenommen. Wenn die Erniedrigung der Stufe proportional der Viskositätserhöhung erfolgte, müßte das Verhältnis der Stufenabnahmen gleich dem Verhältnis der Abnahmen der reziproken Auslaufzeiten sein; in der Tat wird diese Forderung von den erhaltenen Zahlen recht gut erfüllt, denn es ergibt sich

$$29 : 38 = 17 : 22 \text{ anstatt } 17 : 23.$$

Die beobachtete Stufenerniedrigung ist also offenbar in der Hauptsache auf die Viskositätsänderung zurückzuführen, und dem Tropfengewicht kommt eine weit geringere Bedeutung zu. Vielleicht wird der Einfluß des bei der glycerinhaltigen Lösung gefundenen größeren Tropfengewichtes durch andere Effekte kompensiert. Man könnte beispielsweise an eine Komplexbildung der Bleiionen mit den reaktionsfähigen Hydroxylgruppen des Glycerins denken. Derartige Verbindungen organischer Substanzen mit Schwermetallionen sind in großer Menge bekannt und es ist nicht ausgeschlossen, daß ein Teil der Bleiionen mit dem Glycerin reagiert und die polarographisch feststellbare Bleikonzentration sinkt.

2. Der Quotient zweier Stufenhöhen.

Die geschilderten Versuche zeigen deutlich, wie wichtig es ist, bei allen polarographischen Aufnahmen, die quantitativ miteinander verglichen werden sollen, die einmal festgelegten Versuchsbedingungen genau einzuhalten.

Diese Schwierigkeiten bedingen, daß zahlreiche Eichungen, die mit reinen Lösungen vorgenommen worden sind, häufig nicht auf komplizierter zusammengesetzte technische Flüssigkeiten und auf Probleme schwieriger Art übertragen werden können. Es war daher verlockend, zu versuchen, ob sich die störenden Einflüsse nicht dadurch eliminieren lassen, daß zu der Untersuchungslösung ein dem zu bestimmenden Kation ähnliches Ion mit günstig gelegenem Depolarisationspotential in bekannter Menge als Bezugssubstanz zugesetzt wird. Wenn sich Änderungen der Viskosität, der Tropfengröße und der Tropfengeschwindigkeit auf beide Stufen in gleichem Maße auswirken, brauchte die Gehaltsbestimmung nicht durch Bezugnahme auf eine in anderem Medium durchgeführte Eichung zu geschehen, sondern könnte einfach aus dem Verhältnis der Stufenhöhen zweier Kationen in der gleichen Lösung erfolgen.

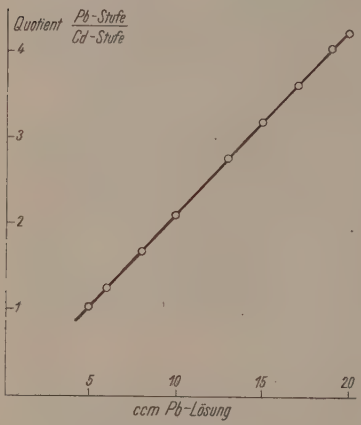


Abb. 1. Der Quotient Pb/Cd.

Tabelle II.

10 ccm Pb-Lösung + 2 ccm Cd-Lösung + 2,5 ccm 2 n-HNO_3 + 25 ccm 2 n-KNO_3-Lösung + 2 Tropfen 0,01 mol. Morphinhydrochloridlösung.

Gesamtvolumen 50 ccm. Kapillare 1.

Quecksilberniveau cm	Pb-Stufe cm	Cd-Stufe cm	Quotient Pb/Cd
90	2,40	1,15	2,09
85	2,35	1,10	2,14
80	2,25	1,08	2,08
75	2,20	1,05	2,10
70	2,10	1,00	2,10
65	2,05	0,98	2,09
60	2,00	0,95	2,11
		Mittel:	2,10

Um die Richtigkeit dieser für die Verwendungsfähigkeit des Verfahrens entscheidenden Voraussetzung zu prüfen, wurden zahlreiche Polarogramme von Lösungen verschiedener Bleimengen mit gleichbleibendem Cadmiumgehalt bei verschiedenen Quecksilberniveaus und veränderten Tropfgeschwindigkeiten aufgenommen. Als Ausgangslösungen dienten die bereits erwähnte Bleinitratlösung und eine Lösung von Cadmiumnitrat, die 10 mg Cadmium in einem Kubikzentimeter enthielt. Von der Bleilösung wurden wechselnde Mengen abpipettiert und unter Zusatz von 2,00 ccm Cadmiumlösung + 2,5 ccm 2 n-HNO_3 + 25 ccm 2 n-KNO_3-Lösung und zwei Tropfen 0,01 mol. Morphinhydrochloridlösung auf 50 ccm Gesamtvolumen aufgefüllt. In obenstehender Tabelle II sind die Niveauhöhen und die gefundenen Werte der Blei- und Cadmiumstufen für eine Bleikonzentration (10 ccm Bleilösung) zusammengestellt.

Für jede Kurve wurde das Verhältnis der zugehörigen Blei- und Cadmiumhöhen berechnet und die Mittelwerte dieser Quotienten als Funktion der zugesetzten Bleimenge in Abb. 1 aufgetragen. Die einzelnen Punkte liegen auf einer Geraden und bestätigen somit die Annahme einer gleichmäßigen Beeinflussung zweier Stufenhöhen.

3. Anwendung auf Flüssigkeiten komplizierter Zusammensetzung.

Um nun die Anwendbarkeit des Verfahrens auf komplizierter zusammengesetzte Lösungen zu untersuchen, wurden 10 ccm Bleilösung einmal mit 10 ccm gesättigter Rohrzuckerlösung, das andere Mal mit 10 ccm Glycerin versetzt und unter Zugabe der oben genannten Zusätze auf je 50 ccm aufgefüllt. Die Lösungen hatten also dieselbe Zusammensetzung wie bei den bisher ausgeführten Experimenten, nur war ihre Viskosität durch den Zusatz der Zuckerlösung bzw. des Glycerins erhöht. Sie wurden ebenfalls bei verschiedenen Quecksilberhöhen polarographiert und aus den Stufen die Quotienten berechnet. Obwohl die einzelnen Stufen durch die Viskositätsänderung beträchtlich erniedrigt worden sind, ergibt sich, wie die Tabellen III und IV zeigen, für den Mittelwert der Quotienten fast die gleiche Zahl wie für die reine Elektrolytlösung und auf dem Diagramm lassen sich die geringen Unterschiede überhaupt nicht erkennen.

Tabelle III.

10 ccm Pb-Lösung + 2 ccm Cd-Lösung + 10 ccm gesättigte Rohrzuckerlösung + 2,5 ccm 2 n-HNO_3 + 25 ccm 2 n-KNO_3-Lösung + 2 Tropfen 0,01 mol. Morphinhydrochloridlösung.

Gesamtvolumen 50 ccm. Kapillare 1.

Quecksilberniveau cm	Pb-Stufe cm	Cd-Stufe cm	Quotient Pb/Cd
90	2,00	0,95	2,11
85	1,95	0,93	2,09
80	1,90	0,90	2,11
75	1,80	0,87	2,07
70	1,75	0,85	2,06
65	1,70	0,83	2,05
60	1,60	0,75	2,13
		Mittel:	2,09

Tabelle IV.

10 ccm Pb-Lösung + 2 ccm Cd-Lösung + 10 ccm Glycerin + 2,5 ccm 2 n-HNO_3 + 25 ccm 2 n-KNO_3-Lösung + 2 Tropfen 0,01 mol. Morphinhydrochloridlösung.

Gesamtvolumen 50 ccm. Kapillare 1.

Quecksilberniveau cm	Pb-Stufe cm	Cd-Stufe cm	Quotient Pb/Cd
90	1,85	0,90	2,06
85	1,80	0,85	2,12
80	1,70	0,80	2,13
75	1,65	0,75	2,20
70	1,60	0,75	2,13
65	1,50	0,70	2,14
60	1,40	0,65	2,16
		Mittel:	2,13

Eine Bleibestimmung kann nun mit Hilfe des Eichdiagramms in Abb. 1 in folgender Weise durchgeführt werden. Man pipettiert zu der Untersuchungslösung 2,00 ccm derselben Cadmiumlösung, mit der die Eichung vorgenommen worden ist, und füllt unter Zusatz der Fremdelektrolyte

auf 50 ccm auf. Dann wird polarographiert und die Kurve ein- oder zweimal, allenfalls mit veränderten Quecksilberniveaus, wiederholt. Aus den gemessenen Stufenhöhen berechnet man den Quotienten Blei : Cadmium und liest die dem Mittelwert entsprechende Bleimenge direkt aus der Eichkurve ab, sofern auf der Abszisse statt der Kubikzentimeter die Milligramme Blei aufgetragen sind.

Tabelle V.

Kapillare 2. Lösung wie in Tabelle II.

Quecksilberniveau cm	Pb-Stufe cm	Cd-Stufe cm	Quotient Pb/Cd
90	2,30	1,10	2,09
85	2,20	1,05	2,10
80	2,15	1,00	2,15
75	2,10	1,00	2,10
70	2,05	1,00	2,05
65	2,00	0,95	2,11
60	1,90	0,90	2,10
		Mittel:	2,10

Tabelle VI.

Kapillare 3. Lösung wie in Tabelle II.

Quecksilberniveau cm	Pb-Stufe cm	Cd-Stufe cm	Quotient Pb/Cd
90	2,60	1,25	2,08
85	2,50	1,20	2,08
80	2,40	1,15	2,08
75	2,30	1,10	2,09
70	2,25	1,05	2,14
65	2,20	1,05	2,10
60	2,10	1,00	2,10
		Mittel:	2,09

Enthält die auf Blei zu untersuchende Lösung bereits Cadmium, so wählt man als Bezugssubstanz ein anderes, günstig gelegenes Kation.

Mit diesem Verfahren ist eine beträchtliche Erweiterung des Arbeitsgebietes für den Polarographen gegeben, denn durch die Bildung des Quotienten zweier Stufen werden die Störungen, die durch abweichende Zusammensetzung der Untersuchungslösungen verursacht werden, beseitigt. Die beschriebene Methode bewährt sich ausgezeichnet bei laufenden Untersuchungen ähnlicher, aber nicht einheitlich zusammengesetzter Flüssigkeiten.

4. Der Stufenquotient bei Verwendung verschiedener Kapillaren.

Die als Tropfkathode dienende Kapillare ist bei weitem der subtilste Teil der polarographischen Apparatur und verdient ganz besondere Sorgfalt und Pflege, denn von ihrem einwandfreien Arbeiten hängt das Gelingen und die Genauigkeit jeder Messung ab. Wird eine Kapillare durch Bruch oder Verschmutzung unbrauchbar, so sind alle mit ihr aufgestellten Eichkurven wertlos und müssen für eine zweite Kapillare aufs neue bestimmt werden. Zwar ist von *K. Schwarz*[4] eine Schaltung ausgearbeitet worden, mit der die Unterschiede der Kapillaren durch Veränderung der Galvanometerempfindlichkeit ausgeglichen werden können; aber dieses Verfahren setzt bedeutend höhere Konzentrationen des zu bestimmenden

[4] Vgl. *H. Hohn*, Chem.-Ztg. **62**, 79 (1938).

Stoffes voraus, denn es gestattet naturgemäß nicht die Ausnutzung der größten Empfindlichkeit des Galvanometers.

Nachdem die Berechnung des Quotienten aus den Stufenhöhen zweier Ionen zu erfreulichen Ergebnissen geführt hatte, war der Versuch naheliegend, auch die Einflüsse verschiedener Kapillaren durch dieselbe Quotientenmethode auszuschalten. Da die Höhe jeder polarographischen Stufe in der Stromspannungskurve direkt von der Oberfläche der Quecksilberkathode und von der Tropfgeschwindigkeit abhängig ist, muß das Lumen der Kapillare notgedrungen die Stufenhöhe beeinflussen. Es dürfte kaum gelingen, zwei Kapillaren von gleichem Durchmesser herzustellen, und deshalb wird jede Kapillare für die gleiche Konzentration des zu bestimmenden Stoffes einen anderen Wert der Stromstärke liefern. Da es gelungen war, sowohl die Einflüsse der Viskosität der Lösung als auch die der Tropfgeschwindigkeit des Quecksilbers durch die Quotientenbildung zu eliminieren, bestand die Möglichkeit, daß auch die mit verschiedenen Kapillaren erhaltenen Einzelwerte den gleichen Quotienten ergeben.

Tabelle VII.

Kapillare 3. Zusatz von Rohrzuckerlösung (wie in Tabelle III).

Quecksilberniveau cm	Pb-Stufe cm	Cd-Stufe cm	Quotient Pb/Cd
90	2,30	1,10	2,09
85	2,20	1,05	2,10
80	2,15	1,03	2,08
75	2,10	1,00	2,10
70	2,00	0,95	2,11
65	1,90	0,95	2,00
60	1,85	0,90	2,06
		Mittel:	2,08

Tabelle VIII.

Kapillare 3. Zusatz von Glycerin (wie in Tabelle IV).

Quecksilberniveau cm	Pb-Stufe cm	Cd-Stufe cm	Quotient Pb/Cd
90	2,10	1,00	2,10
85	2,00	0,95	2,10
80	1,90	0,90	2,11
75	1,85	0,90	2,06
70	1,75	0,85	2,06
65	1,65	0,80	2,06
60	1,60	0,75	2,13
		Mittel:	2,09

Um dies zu prüfen, wurde dieselbe Blei-Cadmium-Lösung, die in Tabelle II, S. 220, erwähnt worden ist, mit zwei neuen Kapillaren bei variierten Quecksilberniveaus polarographiert und aus den Werten der ausgemessenen Stufen die Quotienten Pb/Cd gebildet. Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen V und VI aufgeführt und lieferten genau den gleichen Mittelwert, wie er mit der ersten Kapillare bestimmt worden war. Die Erwartung, daß verschiedene Kapillaren auf den Quotienten ohne Einfluß sind, hat sich also voll und ganz bestätigt.

Daß auch die Viskositätsänderungen durch Zusatz von Rohrzuckerlösung oder Glycerin das Ergebnis nicht beeinträchtigen, beweisen die in den Tabellen VII und VIII zusammengestellten Werte, die mit den auf

S. 221 erwähnten Lösungen unter Verwendung der Kapillare 3 erhalten wurden. Auch sie führen zu dem richtigen Mittelwert.

Durch die vorgeschlagene Quotientenmethode lassen sich also alle Einflüsse, die durch die Viskosität der Untersuchungslösung, durch die Tropfgeschwindigkeit des Quecksilbers und durch die Verwendung verschiedener Kapillaren bedingt sind und die eine quantitative Bestimmung in Frage stellen können, restlos beseitigen. Damit sind die Grenzen des analytischen Anwendungsbereiches der Polarographie beträchtlich erweitert worden und deren Verwendung dürfte wesentlich vereinfacht worden sein und sich nun auch auf Gebiete ausdehnen lassen, die ihr bisher nur schwer zugänglich waren.

Die Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden in der Chemischen Abteilung des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Leipzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. *W. Böttger* für sein reges Interesse an dieser Arbeit und für seine zahlreichen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Sublimatmikrokonzentrationen und Stärkeabbau durch Speichelamylase.

Von

Th. Sabalitschka und **R. Crzellitzer.**

Aus der Biologisch-Chemischen Forschungsanstalt, Berlin.

(Eingelangt am 8. August 1938.)

Vor einiger Zeit berichtete *W. M. Persson*[1] über Versuche zur Einwirkung äußerst geringer Konzentrationen von Sublimat auf den Stärkeabbau durch Speichelamylase. Er verfolgte dabei den Abbau der löslichen Stärke mit Hilfe der Färbung, welche nach bestimmten Zeiten Jod in dem amylolytischen Gemisch bewirkte. So will er durch Sublimatkonzentrationen von 10^{-6}, 10^{-20}, 10^{-35}, 10^{-55}, 10^{-85}, 10^{-105} und 10^{-120} eine Verzögerung, durch Sublimatkonzentrationen von 10^{-15}, 10^{-25}, 10^{-45}, 10^{-65}, 10^{-95}, 10^{-110} dagegen eine Beschleunigung des Stärkeabbaues gegenüber dem ohne Sublimatzusatz durchgeführten Stärkeabbau bei einer Speichelkonzentration des amylolytischen Gemisches von ungefähr 0,02% beobachtet haben. Die seine Ergebnisse wiedergebende Kurve der Einwirkung abfallender Sublimatkonzentrationen auf den Stärkeabbau verläuft somit wellenförmig, bald über der Norm, bald darunter. Das Maximum der Beschleunigung des Stärkeabbaues will der Autor durch die Sublimatmikrokonzentration 10^{-65} erreicht haben.

Der Autor gab 1 ccm dieser äußerst schwachen Sublimatlösungen zu ungefähr 5 ccm amylolytischem Gemisch. Nach *Loschmidt* enthält 1 g $HgCl_2$ $\frac{6{,}2 \cdot 10^{23}}{271{,}5}$ = ungefähr $23 \cdot 10^{20}$ Moleküle. Eine Verdünnung 10^{-21} enthält in 1 ccm somit noch 2 Moleküle $HgCl_2$, bei der Verdünnung 10^{-22} würden nur noch Bruchteile von Molekülen auf 1 ccm entfallen. Die Verdünnung 10^{-21} ist somit die unterste Grenze, bei welcher unter Annahme der Unteilbarkeit der Moleküle noch jeder Kubikzentimeter Sublimatspuren enthält. Daher sah sich *Persson* auch veranlaßt, seine Beobachtungen auf Wirkungen von Elektronen, d. h. auf Elektronen-Katalyse zurückzuführen. Der Elektronenvorrat im Molekül ist aber nicht unendlich, so daß sich auch durch ihn die von *Persson* beobachtete Wirkung der Sublimatkonzentration 10^{-65} nicht erklären läßt.

[1] *W. M. Persson*, Dtsch. Ztschr. f. Homöopathie **9**, 241 (1930).

In früheren Versuchen hatte *S. Hata*[2] durch Sublimatkonzentrationen von ungefähr 10^{-6} gegenüber Speichelkonzentrationen von 0,23 bzw. 0,14% bei ähnlicher Versuchsanordnung eine Hemmung des Stärkeabbaues, durch 10—1000mal geringere Sublimatkonzentrationen aber keine Beeinflussung des Stärkeabbaues festgestellt. Geringere Speichelkonzentrationen, so z. B. von 0,023%, zeigten noch eine Hemmung des Stärkeabbaues durch Sublimatkonzentrationen bis zu ungefähr 10^{-9}. In keinem Fall beobachtete der Autor eine Beschleunigung.

Schon wegen dieses Widerspruches der Beobachtungen beider Autoren war eine Nachprüfung angezeigt, noch mehr aus folgendem Grunde. Würden die Beobachtungen von *Persson* tatsächlich zutreffen, also Sublimat und andere Giftstoffe fermentative Umsetzungen wie überhaupt Lebensvorgänge in großer Verdünnung je nach der Konzentration bald verzögern, bald beschleunigen, so würde dadurch Prüfung und Beurteilung der Wirkung solcher Stoffe auf Lebensvorgänge recht erschwert.

Der Abbau der Stärke wurde sowohl gemäß *Persson* und *Hata* mit Hilfe der Jodfärbung, wie auch durch den gebildeten Zucker verfolgt. Letztere Methode liefert sicherere Werte als die Jodfärbung allein. Sublimatkonzentrationen von ungefähr 10^{-7} bis 10^{-66} zeigten keinerlei Beeinflussung der Stärkespaltung durch Speichelamylase in der Speichelkonzentration 0,017%. Die Amylolyse verlief stets genau so wie ohne Zusatz von Sublimat, es war also weder eine Hemmung, noch eine Beschleunigung des Stärkeabbaues durch die verschiedenen Sublimatmikrokonzentrationen zu beobachten, das von *Persson* beobachtete Hin- und Herpendeln der Geschwindigkeit des Stärkeabbaues unter dem Einfluß der verschiedenen Sublimatmikrozusätze um die Geschwindigkeit des Stärkeabbaues ohne Sublimatzusatz bestand nicht. Sublimat übte somit in der Konzentration 1 : 10 Millionen und darunter keinerlei Einfluß auf die Stärkespaltung durch Speichelamylase aus. Die Beobachtung von *Hata* ist zutreffend, die Beobachtung von *Persson* ist auf anderweitige Einflüsse zurückzuführen.

Versuche.

Als Ferment diente menschlicher Speichel, der stets von derselben Person (weiblich, Alter 23 Jahre) gemäß *H. Pringsheim* und *H. Gorodiski*[3] eine Stunde nach einem Frühstück aus Graubrot mit Butter und Kakao während 30 Minuten mit Hilfe eines Schwämmchens gesammelt, filtriert und mit 49 Volumsteilen Wasser verdünnt wurde. Als Substrat diente *Sulkowsky*-Stärke.

---

[2] *S. Hata*, Biochem. Ztschr. **17**, 156 (1909).

[3] *H. Pringsheim* und *H. Gorodiski*, Biochem. Ztschr. **140**, 175 (1923).

Versuchsreihe *A* entsprach der Versuchsanordnung von *Persson*. Die Reaktionsgemische bestanden aus 5 ccm 1%iger Stärkelösung, 1% verdünntem Speichel und 1 ccm Sublimatlösung der Konzentration 10^{-6}, 10^{-15}, 10^{-20}, 10^{-25} usw. bis 10^{-65}. Beim Kontrollversuch war 1 ccm Wasser zugegeben. Die Gemische stellte man sofort nach der Zubereitung in den auf 38° erwärmten Thermostaten und prüfte nach $1^1/_2$stündiger Amylolyse den Stärkeabbau mit Jodlösung nach *J. Wohlgemuth*. Bei allen angewandten Sublimatkonzentrationen zeigte der Stärkeabbau das gleiche Ergebnis wie ohne Zusatz von Sublimat. Stets gab Jod nur eine hellgelbe Färbung. Mehrfache Wiederholung der Versuchsreihe *A*, auch mit einer Amylolysedauer von nur 1 Stunde, führte zum gleichen Ergebnis.

Zur Versuchsreihe *B* dienten folgende Gemische: 10 ccm 1%ige Stärkelösung, 2 ccm Sublimatlösung der Konzentrationen 10^{-6}, 10^{-15}, 10^{-20}, 10^{-25} usw. bis 10^{-45}, 1% verdünnter Speichel. Bei dem Kontrollversuch waren 2 ccm Wasser zugesetzt. Die Amylolyse führte man 40 Minuten bei 38° im Thermostaten durch und bestimmte anschließend sofort die gebildete Maltose nach *G. Bertrand*. Alle amylolytischen Gemische enthielten gleichmäßig 31 mg Maltose, die Verzuckerung der Stärke war stets mit derselben Geschwindigkeit verlaufen.

15. Mitteilung aus dem Forschungsinstitut Gastein (Salzburg).

Zur Bestimmung geringer Mengen von Schwermetallen in Wässern.

Von

E. Abrahamczik.

(Eingelangt am 31. Mai 1938.)

Im Studium der Rolle, die die Metalle im Stoffwechsel der Organismen spielen, ist man in vieler Hinsicht noch nicht über die ersten Erkenntnisse hinausgekommen. Daran trägt nicht zuletzt der Umstand die Schuld, daß bis vor kurzem einfache, für Reihenuntersuchungen geeignete, empfindliche Verfahren zur Bestimmung der meisten Metalle fehlten. Während man z. B. über die Rolle des Eisens, für dessen Bestimmung mehrere gut geeignete Reaktionen zur Verfügung stehen, schon ziemlich genau unterrichtet ist, fehlt für eine Reihe von Schwermetallen noch die Gewißheit, ob sie biologisch überhaupt von Bedeutung sind.

Eines der dankbarsten biologischen Studienobjekte für die Schwermetallfrage ist vermutlich die Organismengemeinschaft eines natürlichen Gewässers, z. B. eines Sees. Innerhalb eines solchen sind die ökologischen Faktoren leicht zu erfassen und die Gesetzmäßigkeiten ihrer Änderung sind gut bekannt. Für die Lebensentfaltung im Wasser ist ebenfalls das „Gesetz vom Minimum" geltend, das ursprünglich von *Justus Liebig* für die zum Pflanzenwachstum nötigen Elemente des Bodens erkannt wurde. Es besagt, daß das in der (biologisch) geringsten Menge vorhandene Element die Organismenentwicklung steuert. Eine Vergrößerung des Gehalts an den anderen Elementen hat auf die organische Produktion keinen oder nur ganz geringen Einfluß. Erhöht man aber die Konzentration des im Minimum vorhandenen Elements, so steigt die Entwicklung der Organismen sprunghaft.

Lange betrachtete man in der Hydrobiologie den Phosphor als im Minimum vorhanden, später glaubte man, dem Stickstoff diese Eigenschaft zuweisen zu müssen. Heute mehren sich die Fälle, wo eindeutig weder Stickstoff noch Phosphor begrenzend sein können. Vielleicht wird sich herausstellen, daß ein oder einige bisher nicht untersuchte Elemente diese Funktion ausüben.

Die Unzulänglichkeit der Analysenmethoden kann leicht zu Irrtümern verleiten, da die wirksamen Metallmengen vielfach so gering sind, daß sie sich dem gewöhnlichen mikrochemischen Nachweise entziehen. Ein Beispiel soll das zeigen. Die Bestimmung des Eisens hat in der in der Wasseranalyse üblichen Ausführungsform als Grenzkonzentration 0,01 mg/l, die Phosphatbestimmung 0,001 mg/l. Die Untersuchung hätte nun ergeben, daß die Eisenreaktion negativ, der Phosphatgehalt 0,003 mg/l gewesen wäre. Allzu leicht ist man nun geneigt, für Fe „null" zu setzen. Die Folge ist, daß man das Eisen als im Minimum vorhanden ansieht. Es ergibt sich die Wichtigkeit der Angabe der Genauigkeit. Die einzig richtige Schreibweise wäre in unserem Beispiel: Fe: $< 0{,}01$ mg/l, P: $0{,}003 \pm 0{,}001$ mg/l. Das sollte auch in der bildlichen Darstellung berücksichtigt werden, indem man etwa die Schaulinien in der der Fehlerbreite entsprechenden Dicke auszieht.

Dem Hydrobiologen widerfährt es nun viel häufiger, als ihm lieb ist, daß seine Nachweise, die zu den empfindlichsten der Mikrochemie gehören (einige haben eine Grenzkonzentration von 1 : 1000000000!), negativ bleiben. Im folgenden sollen nun Wege gezeigt werden, wie hier abgeholfen werden kann.

Nachweise und Bestimmungen bei diesen extrem niedrigen Gehalten gehören zu den schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie. Größte Aufmerksamkeit erfordert die Einschleppung. Die Reinigung der Gefäße hat zumeist nach ganz speziellen Methoden zu erfolgen. Die an die Reagenzien zu stellenden Reinheitsforderungen sind ganz besonders hoch und nur schwer erfüllbar.

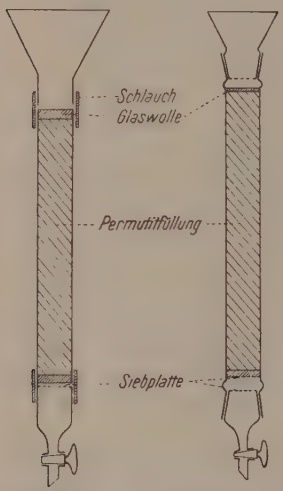
Die Erfahrung hat gelehrt, daß eine Steigerung der Grenzkonzentration über den Wert von $1 : 10^9$, der eine Erfassungsgrenze von zumeist $5 \cdot 10^{-8}$ entspricht, nicht mehr durchführbar ist, ohne daß Sicherheit und Genauigkeit ganz erheblich herabgesetzt werden.

Zur Erfassung geringerer Mengen bleibt demnach nur ein Weg: von einer größeren Probemenge auszugehen und den zu bestimmenden Bestandteil durch Konzentration anzureichern. Das zu diesem Zweck fast einzig geübte Verfahren ist das Eindampfen. Außer der Gefahr der Einschleppung verbieten Umständlichkeit und lange Dauer die Anwendung für Reihenbestimmungen. Dem Analytiker bieten sich aber noch einige andere Möglichkeiten, um Anreicherung zu erzielen, die aber bisher nur wenig quantitativ-analytisch ausgewertet werden.

In der Gasanalyse wendet man bereits seit langem *Adsorption an oberflächenaktive Stoffe* an, um in geringer Menge vorhandene Bestandteile aus einem Gasgemisch abzutrennen. In wäßriger Lösung wird das Prinzip höchstens zur Entfernung von die Bestimmung störenden Stoffen verwendet. Hierher gehört auch die *Absorption* von Spuren *durch ausfallende Nieder-*

schläge, wovon insbesondere in der analytischen Chemie der radioaktiven Elemente Gebrauch gemacht wird. Die Möglichkeit, durch *chromatographische Analyse*[1] anorganische Ionen zu trennen und quantitativ zu bestimmen, wurde noch kaum ausgenutzt.

Auch *Austauscher* können mit Erfolg für quantitative Bestimmungen herangezogen werden. Die als Permutit bezeichneten künstlichen Silikate adsorbieren Kationen und geben dafür Natrium an die Lösung ab. Erstmalig wurde Permutit von *O. Folin*[2] zur Isolierung von Ammoniak aus Harn verwendet. Zur Entfernung störend wirkender Kationen bei Sulfatbestimmungen wurde Permutit von *E. Abrahamczik* und *F. Blümel*[3] und *A. Bahrdt*[4] verwendet. Für die Wasseranalyse bietet die Verwendung von Permutit vor allem zwei Vorteile: Vereinfachung des Transports von Analysenproben und Erhöhung der Erfassungsgrenze durch Anreicherung.



Maßstab 1:5
Abb. 1.

Maßstab 1:10
Abb. 2.

Versuche mit Permutit.

Anstatt große Mengen einer Wasserprobe ins Laboratorium zur Untersuchung zu befördern, wird die Probe am Ort der Entnahme durch ein Permutitfilter filtriert. Die in 5 l enthaltene Kationenmenge wird z. B. in einer Permutitmenge von höchstens 20 bis 50 g adsorbiert und dadurch eine oft umständliche und kostspielige Beförderung großer Wassermengen vermieden. Außerdem können diese Proben nach Trocknung beliebig lange aufbewahrt werden. Besonders für Expeditionen wird sich das Verfahren deshalb eignen. Für solche Zwecke wird ein einfacher Apparat verwendet (Abb. 1). Er ist aus drei Teilen gebildet: einem Rohr von etwa 3 cm Durchmesser, das zur Aufnahme der Filtermasse dient, einem unteren Verschlußstück, bestehend aus einem kurzen Stück Rohr gleichen Durchmessers wie das Filterrohr mit angesetztem Hahn, das durch eine siebartig durchlöcherte Glasplatte abgeschlossen ist, und einem Trichter. Die drei Teile werden durch kurze Schlauchstücke zusammengehalten. Der am Ort der Entnahme zusammengesetzte Apparat wird

[1] *G.-M. Schwab* und *K. Jockers*, Angew. Chem. **50**, 546 (1937); *G.-M. Schwab* und *G. Dattler*, ebendort, 691.

[2] *O. Folin* und *R. D. Bell*, Journ. Biol. Chem. **29**, 329 (1917).

[3] *E. Abrahamczik* und *F. Blümel*, Mikrochim. Acta **1**, 354 (1937).

[4] *A. Bahrdt*, Ztschr. analyt. Chem. **70**, 109 (1927).

über der Siebplatte mit einer 1 cm starken Schicht Glaswolle[1] versehen, mit dem Probenwasser gefüllt, dann der Permutit eingeschlämmt und mit einer zweiten Glaswollschicht abgeschlossen. Das erste, trübe durchlaufende Filtrat wird nochmals aufgegossen und, sobald das Wasser klar abfließt, in einem Meßzylinder aufgefangen. Hat man die gewünschte Wassermenge durchfiltriert, so nimmt man den Trichter ab, verschließt die Öffnung des Permutitrohres durch eine von dem Schlauch festgehaltene runde Glasplatte und ersetzt in der gleichen Weise das Hahnstück durch eine zweite Platte. Mit einem zweiten Mittelteil wird nun der Apparat neuerdings zusammengesetzt und ist für die nächste Filtration bereit. Die Mittelteile mit den kationenhaltigen Permutitfüllungen werden im Laboratorium wieder zu den vollständigen Apparaten zusammengesetzt, aber so, daß das erstmals obere, am stärksten mit den adsorbierten Kationen durchsetzte Ende des Mittelteiles nunmehr nach unten kommt,[2] dann wird mit gesättigter Lösung von analysenreinem Natriumchlorid in langsamem Tempo (1 Tropfen in der Sekunde) durchgewaschen. Die Lösung durchströmt zuerst die am wenigsten kationenhaltigen Teile der Füllung. Durch diese Anwendung des Gegenstromprinzips wird die Auswaschung der Kationen wesentlich erleichtert. Die durchgeflossene Auswaschlösung wird im Meßkolben aufgefüllt und daraus werden die einzelnen Kationen nach den üblichen Methoden bestimmt. Der zu diesen Untersuchungen verwendete Permutit war Neopermutit von der Kurz A. G., Wien XIII. Für die kostenlose Überlassung des Präparates sei der Firma an dieser Stelle nochmals gedankt. Der Neopermutit, eine grüne, körnige Masse, wurde zur Reinigung mit gesättigter Natriumchloridlösung auf dem Wasserbad unter mehrmaligem Umrühren eine Stunde erwärmt und die Salzlösung so oft erneuert, bis mit Kaliumrhodanid kein Eisen mehr nachweisbar war. Dann wurde mit warmem destilliertem Wasser gewaschen, bis die Chlorreaktion fast verschwunden war, und getrocknet.

Das geschilderte Verfahren der Adsorption an Permutit wurde, nur wenig geändert, angewendet, um in geringster Menge im Wasser enthaltene Metallionen soweit anzureichern, daß ihre Bestimmung möglich wurde. Dazu wurde ein Apparat verwendet (Abb. 2), dessen Abmessungen größer als bei dem bereits geschilderten waren. Sein Durchmesser ist 50 mm, die Länge der Füllung 450 mm. Ein Filter von diesen Ausmaßen hat eine Stundenleistung von 10 l. Ferner erwies es sich als unumgänglich nötig, die beiden Schlauchverbindungen durch zwei gegeneinander austauschbare Schliffe zu ersetzen, da gewöhnlicher grauer Gummischlauch Zink, roter Schlauch Zink und Antimon in meßbarer Menge abgab. Zur Füllung

[1] Watte eignet sich hierzu nicht.
[2] Vgl. *E. Abrahamczik* und *F. Blümel*, a. a. O., 363.

dienten etwa 400 g Neopermutit. Austauschversuche ergaben, daß 1 g dieses Materials ungefähr ein Milligrammäquivalent Kation auszutauschen vermochte. Entspricht ein Wasser einer 0,001 normalen Lösung, so können also mit einer Filterfüllung etwa 400 l ausgetauscht werden. Um ganz sicher zu gehen, wurden aber nur 250 l permutiert.

Das Verfahren wurde an Lösungen bekannten Gehaltes geprüft. 10 l reinstes destilliertes Wasser (siehe S. 234) wurden mit so viel Ferrosulfatlösung versetzt, daß der Gehalt 0,0025 mg $Fe^{\cdot\cdot}$/l betrug. Die gesamte Menge wurde permutiert und das Filter mit 100 ccm warmer, gesättigter Lösung von Natriumchlorid „p. a." in langsamem Tempo durchgespült. Mit Wasser wurde bis zur Erreichung eines Gesamtvolumens von 250 ccm nachgewaschen und in 50 ccm der erhaltenen Lösung das Eisen durch die Rhodanidreaktion kolorimetrisch bestimmt. 0,090 mg/l wurden wiedergefunden (Mittel aus drei Versuchen), d. s. 90% des zugesetzten Eisens. Um die Wirksamkeit des Filters für noch geringere Ionengehalte zu prüfen, wurde folgender Kunstgriff angewendet: Ein natürliches Wasser von bekanntem Radiumgehalt (Elisabethquelle in Gastein, mit 10^{-11} g $Ra^{\cdot\cdot}$/l) wurde permutiert. Bei diesem extrem niedrigen Gehalt war die Radiumion-Menge im Filtrat nur auf weniger als die Hälfte gesunken. Herrn Dr. *E. Ruschitzka*, Badgastein, danke ich hiermit nochmals für die Ausführung der $Ra^{\cdot\cdot}$-Bestimmungen nach physikalischer Methode.

Die an Austauschern stattfindenden Umsetzungen sind umkehrbare Reaktionen und daher ist die Wirksamkeit, d. h. der Prozentsatz der adsorbierten Ionen, abhängig von der in der abfließenden Lösung herrschenden Gesamtionenkonzentration. Praktisch bedeutet das, daß bei steigender Natriumionenkonzentration in der abfließenden Lösung die Adsorption der Spurenelemente schlechter wird. Daran läßt sich natürlich auch durch Anwendung längerer Permutitschichten nichts ändern.

Austauscher auf organischer Grundlage.

In letzter Zeit wurde an Stelle des auf silikatischer Grundlage beruhenden Neopermutits ein von der I. G. Farbenindustrie A. G. stammendes *Austauscherharz* (durch Polykondensation von Harnstoff mit Formaldehyd erhalten) benutzt, das wesentlich mehr aktive Zentren aufweist und dadurch ein gesteigertes Austauschvermögen besitzt. Dieses Produkt braucht nicht mit Natriumchlorid behandelt, sondern kann mit freier verdünnter Säure regeneriert werden. Es liefert dann beim Austausch nicht Natriumionen, sondern Wasserstoffionen. Dadurch ist im Prinzip auch eine Natriumbestimmung möglich geworden, was bei Verwendung von Permutiten nicht der Fall ist. Analog diesem als „P-Harz" bezeichneten Kationenaustauscher ist von der I. G. Farbenindustrie A. G. auch ein durch Lauge regenerierbares „IDM-Harz"

entwickelt worden, das Anionen adsorbiert und dafür OH-Ionen an die Lösung abgibt.

Für quantitativ-analytische Adsorptionen bietet eine Kombination dieser beiden Austauscher die beste Wirksamkeit. Filtriert man die Lösung über ein P-Harz, so verlassen die Anionen als freie Säuren das Filter; werden nun diese über IDM-Harz geleitet, so werden die Anionen gegen OH′ ausgetauscht, die mit den Wasserstoffionen zu H_2O zusammentreten. Die im Gleichgewicht mit diesen aus dem ersten Filterteil ausgetretenen Spuren von Metallkationen können nunmehr in einem dritten Filterteil, der mit P-Harz beschickt ist, soweit herausgenommen werden, daß im abfließenden Wasser mit keiner Reaktion mehr Kationen nachweisbar sind. Über die Erfolge mit dieser Arbeitsweise und über die damit zusammenhängenden Versuche über Trennung und Bestimmung von Kationen und Anionen soll gesondert berichtet werden.

Anreicherung durch Ausschüttelungsverfahren.

Außer den bisher behandelten Oberflächenreaktionen lassen sich noch mit Vorteil Komplexbildner zu Kationenanreicherungen verwenden. Je stärker komplex ein Ion gebunden ist, desto mehr verliert es seinen Charakter als solches. Handelt es sich um Innerkomplexbildung, so geht oft die Eigenschaft der Wasserlöslichkeit verloren oder tritt hinter der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zurück. Diese Eigenschaft läßt sich nun zur Anreicherung von Metallspuren aus wäßriger Lösung mit Vorteil ausnutzen. Es sind eine Reihe von solchen Komplexbildnern, zumeist organischer Natur, bekannt, viele sind aber in bezug auf diese Eigenschaft noch nicht genau untersucht worden. Es seien hier drei Beispiele herausgegriffen.

Anwendung von Dithizon.

Eine große Anzahl von Schwermetallen gibt mit Diphenylthiocarbazon, kurz „Dithizon" genannt, Komplexverbindungen, die sich mit Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform aus wäßriger Lösung ausschütteln lassen. Es reagieren mit dieser Verbindung: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Tl (I), Sn (II), Pb, Bi, Co, Ni, Pd, Pt. Durch Komplexbildung mit Cyanid, Rhodanid, Jodid, Tartrat, durch Oxydation bzw. Reduktion, durch Änderung der Wasserstoffionenkonzentration lassen sich weitgehende Trennungen der Komplexe und spezifische Nachweise durchführen. Über die Bestimmungsverfahren mit Dithizon gibt es bereits eine große Literatur. Eine zusammenfassende Übersicht stammt von *H. Fischer*,[1] der das Reagens in die analytische Chemie eingeführt hat. Zur allerdings nicht feldmäßigen Untersuchung von Mineralwässern wurde von *H. Heller*,

[1] *H. Fischer*, Angew. Chem. **50**, 919 (1937).

G. Kuhla und *F. Machek*[1] die Abtrennung durch Dithizon mit der polarographischen Bestimmung verbunden.

Im folgenden soll die Anreicherung, Trennung und Bestimmung von Kupfer, Zink und Blei für natürliche Wässer beschrieben werden, wie sie bei der Untersuchung des Thermalwassers von Badgastein angewendet wurde.

Prinzip: 0,5 l Wasserprobe wird mit einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Unter Verwendung der gleichen Lösung (bis zur Erschöpfung derselben) werden weitere Wasserproben behandelt. Dadurch erhält man die Summe der Schwermetalle. Die Lösung der Dithizonate samt überschüssigem Reagens schüttelt man mit n-Salzsäure, wodurch alle Komplexe mit Ausnahme der Kupferverbindung zerstört werden. Die den Kupferkomplex enthaltende Lösung wird von überschüssigem Dithizon befreit und gegen eine Lösung von bekanntem Gehalt kolorimetriert. Die salzsaure Lösung, die Zink und Blei enthält, wird mit Ammoniak in ganz geringem Überschuß versetzt und mit Dithizon neuerlich ausgeschüttelt. Die Tetrachlorkohlenstoffphase wird in zwei gleiche Teile geteilt und der eine Teil mit Ammonsulfid-, der andere mit Ammoncyanidlösung behandelt. Beim ersten bleibt die Zink-, beim zweiten die Bleifärbung bestehen. Nach Abtrennung der wäßrigen Schichten wird mit Salzsäure geschüttelt und das in Freiheit gesetzte, dem Metall äquivalente Dithizon kolorimetriert.

Reagenzien: Auf die Vermeidung der Einschleppung von Metallen ist besonders zu achten. Es darf daher nur doppelt destilliertes Wasser zur Bestimmung verwendet werden, das aus einer metallfreien Apparatur destilliert wurde (s. unten). Für die Trennungen wurden nur solche Reagenzien benutzt, die sich durch Destillation oder Überführung in Gasform frei von Metallen gewinnen ließen. Von Herrn Dr. *P. Krumholz* wurde ich auf die Vorteile der „isothermen Destillation" aufmerksam gemacht; zur Darstellung reinster Reagenslösungen wurde davon ausgiebig Gebrauch gemacht.

Destilliertes Wasser: Das Wasser wurde zweimal aus einer Apparatur nach *F. Rappaport*[2] destilliert, die aus Jenaer Glas bestand und eine Vorrichtung zur Waschung des entstandenen Dampfes besaß. Die Heizung erfolgte elektrisch.

Ammoniak: Um Ammoniak durch isotherme Destillation metallfrei zu erhalten, wird in einen leeren Exsikkator auf den Boden gewöhnlicher, konzentrierter Ammoniak gebracht, der Einsatz eingelegt und eine peinlichst gereinigte (s. S. 236) Porzellanschale mit schwermetallfreiem Wasser daraufgestellt und der Deckel gut abgeschlossen. Nach Stehen über Nacht

[1] *K. Heller, G. Kuhla* und *F. Machek*, Mikrochemie **18**, 193 (1935); **23**, 78 (1937).

[2] *F. Rappaport*, Mikrochemie **15**, 302 (1934).

hat sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Lösungen eingestellt. Die NH_3-Lösung in der Schale ist etwa 8- bis 10%ig. Zum Gebrauch werden davon 3 ccm auf 200 ccm verdünnt.

Salzsäure: Diese wird in gleicher Weise wie die Ammoniaklösung gereinigt. Eine etwa 1-normale Lösung erhält man durch Verdünnen von 50 ccm auf 200 ccm.

Schweflige Säure: Herstellung analog wie bei Ammoniak und Salzsäure.

Ammonsulfidlösung: In einem Gasentwicklungsapparat wird Schwefelwasserstoff entwickelt (zweckmäßig aus Natriumsulfid und Salzsäure); dieser wird in zwei Waschflaschen mit destilliertem Wasser gewaschen und durch ein kapillares Rohr in schwermetallfreien Ammoniak eingeleitet. Durch Verdünnung stellt man sich eine Lösung mit etwa 1% Ammonsulfidgehalt her.

Ammoncyanidlösung: Diese wird in gleicher Weise wie die Sulfidlösung bereitet. Cyanwasserstoff wird aus Kaliumcyanid und Salzsäure entwickelt. Die zur Trennung benutzte Lösung ist ebenfalls 1%ig.

Tetrachlorkohlenstoff: Man verwendet das reinste käufliche Präparat. Auch der durch langsame Destillation aus den bereits benutzten, angesäuerten Lösungen rektifizierte Tetrachlorkohlenstoff ist verwendbar. Vorsicht ist nur bei cyanid- und sulfidhaltigen Lösungen geboten, die am besten ein zweitesmal alkalisch unter Zusatz von etwas Eisenchlorid destilliert werden.

Dithizonlösung: Diese wird nach der Vorschrift von *H. Fischer* und *G. Leopoldi*[1] bereitet. 3 mg Dithizon werden in etwa 20 ccm „Tetra" gelöst, zur Reduktion des in dem käuflichen Präparat enthaltenen Diphenylthiocarbodiazons mit einigen Tropfen schwefliger Säure geschüttelt, mit Wasser und verdünntem Ammoniak überschichtet und geschüttelt, bis das anfangs mit grüner Farbe im Tetra gelöste Dithizon als gelbe Enolform sich in der wäßrigen Phase befindet. Die Verunreinigungen der Substanz bleiben mit brauner Farbe in der Tetrachlorkohlenstoff-Phase. Diese wird aus dem Schütteltrichter abgelassen und durch 100 ccm frischen Tetra ersetzt. Durch vorsichtiges Ansäuern unter Umschütteln wird das Dithizon wieder vom Tetra aufgenommen. Die so gereinigte Lösung wird mit Wasser gewaschen und mit schwefliger Säure überschichtet aufbewahrt.

Geräte und deren Reinigung: Außer den Flaschen für die Lösungen sowie den Exsikkatoren und Schalen für deren Bereitung benötigt man für die Ausführung der Trennungen einige Schütteltrichter. Dabei ist Trichtern von schlanker Form der Vorzug zu geben, da sich in diesen die

[1] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Wissensch. Veröff. Siemenskonzern **12** (Nr. 1), 44 (1933).

kleinen Tetratröpfchen leichter mit der Hauptmenge vereinigen und kaum an der Wand hängen bleiben. Um eine möglichst verlustlose Ablassung der Tetraphase zu erreichen, sind die Abläufe der Trichter auf ein 2 cm langes Stück gekürzt. Man benötigt zwei Schütteltrichter von etwa 750 ccm Inhalt und drei Schütteltrichter von 50 ccm. Die *Reinigung* sämtlicher Geräte erfolgt mit warmer 10%iger Natronlauge und verdünnter heißer Salpetersäure. Dann wird (ohne Zwischenwaschung mit Leitungswasser) mit destilliertem Wasser gewaschen und zuletzt mit einigen Kubikzentimetern Dithizonlösung und einem Tropfen verdünntem Ammoniak gut ausgeschüttelt. Dieser letzte Reinigungsprozeß, der so lange fortgesetzt wird, bis der Tetra nicht mehr rot erscheint, bedeutet einen unschätzbaren Vorteil der Dithizonmethoden und der anderen Ausschüttelungsverfahren vor allen übrigen Verfahren der Spurensuche. Man kann die Geräte und die meisten Reagenzien dadurch nicht nur auf Verunreinigung mit Schwermetallen prüfen, sondern auch davon befreien und so die wichtigste Fehlerquelle dieser Bestimmungen ausschalten.

Ausführung der Anreicherung: Man bringt 500 ccm der Probe in einen großen Schütteltrichter, setzt 3 ccm Dithizonlösung zu und schüttelt tüchtig während 3 Minuten. Nach dem Absitzen läßt man die Dithizonlösung in eine neue 500 ccm-Probe in den zweiten großen Schütteltrichter fließen. Die Lösung im Trichter 1 schüttelt man mit 3 ccm Tetrachlorkohlenstoff, der die Reste von Dithizon und Komplexen aufnehmen soll. Aus dem Trichter 2 bringt man die Dithizonlösung in den kleinen Schütteltrichter 3 und überträgt aus dem Trichter 1 den Tetra in den Trichter 2. Aus der Probe in 1 sind nun alle Schwermetalle extrahiert, sie wird erneuert und mit der Dithizonlösung aus 3 geschüttelt. So fährt man fort, bis das Dithizon erschöpft ist, d. h., bis die grüne Farbe in die des Komplexes, lila oder rot, übergegangen ist. Diese Lösung kommt dann in den Trichter 4, während für die weitere Ausschüttelung neue Dithizonlösung benutzt wird. So wird mit einer möglichst geringen Dithizonmenge eine sehr große Wasserprobe ausgeschüttelt. Will man ganz sicher gehen, daß kein Schwermetall in der wäßrigen Phase zurückbleibt, so schüttelt man jede Fraktion zweimal mit Dithizon aus und wäscht erst dann mit Tetra nach. Zuletzt werden alle Dithizonlösungen und der Spültetra vereinigt. Man kann so mit insgesamt 10 ccm Dithizon + Tetra bis zu 10 l Wasser ausschütteln, d. h. eine tausendfache Anreicherung erzielen.

Bei der Ausschüttelung bildet sich häufig an der Grenzfläche zwischen Dithizonlösung und Wasser eine graue Haut, größtenteils aus Carbonaten und Hydroxyden bestehend. Man trachtet, sie möglichst quantitativ zur Tetraphase zu bringen, wenn auch etwas Wasser mitgerissen wird, denn es besteht die Möglichkeit, daß diese Niederschläge Schwermetall

okkludiert enthalten. Keinesfalls darf zur Vermeidung solcher Fällungen Seignettesalz zugesetzt werden, da durch Tartrat komplex gebundenes Zink nicht mit Dithizon reagiert.

Ausführung der Trennung: Die vereinigten Dithizonlösungen von der Ausschüttelung überschichtet man in einem kleinen Schütteltrichter mit etwa 10 ccm Salzsäure und schüttelt anhaltend durch. Dabei werden die Komplexe von Blei und Zink zerstört, es bleibt die Färbung des Kupferkomplexes und die Farbe des zurückgebildeten Dithizons übrig. Man läßt die Tetraphase in einen zweiten Trichter ab, schüttelt sie nochmals mit einigen Kubikzentimetern Salzsäure und vereinigt die beiden salzsauren Lösungen. Diese werden noch mit etwas Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt, der zur Kupferkomplexlösung gegossen wird. Die Salzsäure neutralisiert man nun mit konzentriertem Ammoniak und versetzt weiter bis zur ganz schwach alkalischen Reaktion ($p_H = 8$ bis 8,5) mit dem verdünnten Ammoniak. Dann wird neuerdings mit Dithizon geschüttelt. Blei und Zink sind als rote Dithizonate in der Tetraphase, der Überschuß an Dithizon befindet sich gelb in der wäßrigen Lösung. Man wäscht nach der Trennung der Phasen die wäßrige mit etwas Tetra, vereinigt diesen mit der Komplexlösung, wäscht letztere mit schwach ammoniakalischem Wasser nach und läßt die rote Tetraphase in einen Meßkolben fließen. Nach dem Auffüllen mit Tetra wird halbiert. Die eine Hälfte wird mit einigen Tropfen Cyanidlösung und Wasser ganz kurz geschüttelt: die Zinkfärbung verschwindet, die Bleifärbung bleibt bestehen. Man wäscht die abgetrennte Tetralösung mit Wasser nach und überschichtet sie mit Säure. Das zurückgebildete Dithizon wird dann kolorimetrisch bestimmt. Die zweite Hälfte der Lösung im Meßkolben wird mit der Sulfidlösung geschüttelt. Es verschwindet die Bleifärbung, während der Zinkkomplex nicht zersetzt wird. Nach dem Abtrennen der Zinkdithizonatlösung wird diese mit verdünnter Sulfidlösung nachgewaschen und wie beim Blei durch Säure das Dithizon in Freiheit gesetzt und kolorimetriert.

Sind die extrahierten Zink- und Bleimengen so gering, daß man die Unterteilung nicht vornehmen will, so kann man den Bleikomplex mit Ammonsulfid zerstören, die Zinkdithizonatlösung abtrennen, die bleihaltige wäßrige Phase mit Salzsäure abrauchen und nach Neutralisation mit Ammoniak das Blei erneut mit Dithizon ausschütteln.

Ausführung der kolorimetrischen Bestimmungen: Zur Bestimmung des *Kupfers*[1] wird die nach dem Ausschütteln mit Salzsäure erhaltene Kupferdithizonatlösung zunächst mit etwas schwefliger Säure ausgeschüttelt. War nämlich in der Wasserprobe der Eisengehalt beträchtlich, etwa von 1 mg/l aufwärts, dann wirkt das dreiwertige Eisen oxydierend auf das

[1] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, a. a. O.; Angew. Chem. **46**, 442, 517 (1933). — *C. Urbach*, Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien 1937.

Dithizon, es entsteht das Carbodiazon, das in die Tetralösung geht und bei der Trennung beim Kupferkomplex verbleibt, diesem eine braunrote Farbe erteilend. Durch den Zusatz der schwefligen Säure wird es reduziert und anschließend zusammen mit dem überschüssigen Dithizon aus den zerlegten Blei- und Zinkkomplexen durch Schütteln aus der Tetraphase entfernt. Es bleibt in dieser der Kupferkomplex zurück (Hg, Ag, Au können ebenfalls in der Lösung enthalten sein). Dieser wird gegen eine Vergleichslösung, die in derselben Weise wie die Probelösung bei der Trennung behandelt wurde, kolorimetriert. Die geschilderte Methode wurde unter Anwendung eines *Dubosq*-Kolorimeters mit 5 cm Schichtdicke bis zu einer Grenzkonzentration von $1 : 5 \cdot 10^{-11}$ (0.00005 mg/l) angewendet. Die Methode leistet aber noch mehr, die Erfaßbarkeit kann noch ziemlich gesteigert werden.

Zur Bestimmung von *Zink*[1] wird die bei der Trennung nach dem Ausschütteln mit Ammonsulfidlösung erhaltene Zinkdithizonatlösung durch 10 Minuten mit Salzsäure behandelt. Dadurch wird der rote Komplex zerlegt und die Tetraphase durch das in Freiheit gesetzte Dithizon grün gefärbt. Zur Bestimmung stellt man sich in der gleichen Weise wie bei der Trennung Lösungen von bekanntem Gehalt her, mit denen der kolorimetrische Vergleich vorgenommen wird. Die Grenzkonzentration für Zink ist noch um fast eine Zehnerpotenz größer als für Kupfer.

Ganz analog der Zinkbestimmung erfolgt die Bleikolorimetrie[2]. Hier ist die absolut gleiche Behandlung von Probe und Vergleichslösung besonders wichtig, da vor allem durch das Waschen mit der Cyanidlösung leicht Bleiverluste eintreten können, die aber durch gleiche Behandlung von Probe und Vergleichslösung ausgeschaltet werden. Aus dem gleichen Grunde ist auch von der Verwendung einer Dauervergleichslösung[3] abzuraten. Die Empfindlichkeit der Bleireaktion ist nur etwa halb so groß wie die der Kupferbestimmung. Bei der Bleibestimmung werden etwa vorhandenes zweiwertiges Zinn und auch Wismut mitbestimmt. Bei allen Bestimmungen wurde keine größere Genauigkeit als 10% angestrebt.

Prüfung der Verfahren mit Lösungen bekannten Gehaltes: Um die Genauigkeit der Trennungs- und Bestimmungsverfahren zu überprüfen, wurden Versuche mit Lösungen bekannten Gehaltes angestellt. 31 zweifach

[1] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Ztschr. analyt. Chem. **107**, 241 (1936).
[2] *P. A. Clifford* und *H. J. Wichmann*, Journ. Assoc. official. agricult. Chemists **19**, 130 (1936); *N. L. Allport* und *G. H. Skrinshire*, Analyst **57**, 440 (1932); *P. Berg* und *S. Schmechel*, Ztschr. Unters. Lebensmittel **70**, 52 (1935); *H. G. Wichmann* und *P. A. Clifford*, a. a. O. **18**, 351 (1935); vgl. auch *J. L. Perlman*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 134 (1938).
[3] *P. Berg* und *S. Schmechel*, a. a. O.

destilliertes Wasser wurden mit Lösungen von Kupfer-, Blei- und Zinknitrat entsprechend je 0,00150 mg Metall versetzt. In Teilen von je 0,5 l wurde ausgeschüttelt, nachdem, um die H-Ionenverhältnisse natürlicher Wässer herzustellen, zu der Probe im Schütteltrichter tropfenweise so viel verdünnter Ammoniak zugefügt worden war, daß ein p_H von 8 bis 8,5 erreicht wurde. Dann wurde nach dem beschriebenen Verfahren angereichert, getrennt und bestimmt. Bei der ersten Probe (s. Tabelle I) zeigte sich, daß viel zu wenig Kupfer und Blei gefunden wurde. Die Untersuchung dieses Verhaltens ergab, daß große Teile des Metallgehaltes von den Glasgefäßen adsorbiert werden oder sich als basische Carbonate oder ähnliche Verbindungen an den Gefäßwänden niederschlagen. Durch zwei Verfahren konnte hier Abhilfe geschaffen werden. Man kann entweder die Wasserprobe sofort beim Einfüllen in die Flaschen ansäuern, muß aber dann, bevor man das Ausschütteln vornimmt, mit Ammoniak neutralisieren (Probe 2) oder man arbeitet besser folgendermaßen: Die Probe wird in die Transportgefäße sofort eingemessen (in unserem Fall 3 l), hierauf in Teilen von 0,5 l ausgeschüttelt und schließlich wird die Flasche mit Dithizonreagens ausgespült. Es läßt sich derart jede Adsorption an die Glaswand unschädlich machen (Probe 3).

Tabelle I.

	mg/l Kupfer		mg/l Zink		mg/l Blei	
	angewendet	gefunden	angewendet	gefunden	angewendet	gefunden
1	0,00050	0,00010 0,00025	0,00050	0,00053 0,00045	0,00050	0,00030 0,00035
2	0,00050	0,00045 0,00050	0,00050	0,00048 0,00055	0,00050	0,00040 0,00045
3	0,00050	0,00050 0,00045	0,00050	0,00053 0,00055	0,00050	0,00048 0,00048

Bestimmung von Schwermetallen im Gasteiner Thermalwasser: Mit Hilfe der Anreicherung durch Permutit und Dithizon wurden während zweimaligen Aufenthaltes im Forschungsinstitut Badgastein im Sommer 1937 und Jänner 1938 Bestimmungen der Schwermetalle im Wasser der wichtigsten Thermalquellen und im Mischwasser aus dem Thermalleitungssystem vorgenommen, da eine frühere Untersuchung der Quellabsätze der Gasteiner Thermen[1] die Anwesenheit einer Anzahl von Schwer- und Edelmetallen erwiesen hatte. Diese Untersuchungen wurden aber größtenteils noch mit einer nicht ganz einwandfreien Methodik

[1] *E. Dittler* und *E. Abrahamczik*, Ztrbl. Mineral. Geol. Paläont., Abt. A, 1938, 201.

vorgenommen, daher sind die erhaltenen Werte nicht als gesichert zu betrachten. Für zwei der untersuchten Wässer ergaben sich folgende Zahlen in Milligramm/Liter:

Tabelle II.

	Cu	Ag	Au	Zn	Pb	Sn
Rudolfsquelle...	$0{,}001_5$	$< 10^{-5}$	nicht nachweisbar $< 10^{-9}$	$0{,}01_2$	0,0005	nicht nachweisbar $< 10^{-8}$
Mischwasser....	$0{,}000_5$	nicht nachweisbar $< 10^{-11}$	„	$0{,}1_6$	$0{,}001_0$	$0{,}001_0$

Andere Ausschüttelungsverfahren.

Es wären noch eine größere Anzahl von zur Anreicherung brauchbaren Ausschüttelungsverfahren anzuführen, hier seien nur einige noch erwähnt.

Mit Erfolg konnte das *Reagens von F. Kröhnke*[1] für die Anreicherung von Eisen aus den natürlichen Wässern verwendet werden. *Kröhnkes* Reagens ist eine Lösung von Isonitrosoacetophenon in Chloroform. Damit erhält man bei Nickel und Kupfer braune, bei Zink, Cadmium, Blei, Quecksilber und Kobalt gelbe bis orangegelbe und bei zweiwertigem Eisen eine blaue, chloroformlösliche Komplexverbindung. Diese Komplexe lassen sich aber wesentlich schwerer voneinander trennen als die Dithizonkomplexe. Zur Bestimmung des Eisens wird, um eine Störung durch die anderen komplexbildenden Metalle auszuschalten, die Wasserprobe mit Dithizon extrahiert und sodann mit schwefliger Säure versetzt, um das Eisen zu reduzieren. Dann wird mit der Lösung von Isonitrosoacetophenon in Chloroform unterschichtet und tropfenweise mit Ammoniak versetzt, bis das p_H etwa 8 bis 9 beträgt (Kontrolle durch Thymolblau oder Universalindikator), und geschüttelt. Das Eisen geht mit blauer Farbe in das Chloroform über. Das angewendete Ausschüttelungsverfahren ist das gleiche wie bei der Dithizonmethode. Die Bestimmung erfolgt durch kolorimetrischen Vergleich mit einer ebenso behandelten Vergleichslösung von Ferrosulfat. Bei Anreicherung aus 10 l beträgt die Grenzkonzentration $1 : 10^{11}$ (0,00001 mg $Fe^{\cdot\cdot}$/l), wenn man die Bestimmung mit 5 cm Schichthöhe vornimmt. Durch Anwendung einer 25 cm hohen Schicht bei einem Rohrdurchmesser von 5 mm, entsprechend einem Inhalt von 5 ccm, unter Verarbeitung einer größeren Wasserprobe, läßt sich auch bei diesem Verfahren die Empfindlichkeit noch steigern.

Außer Komplexbildnern organischer Natur sind auch einige anorganische zu Anreicherungen geeignet. Als Beispiel sei die Bestimmung der *Phosphorsäure* angeführt. Nach *G. Denigès*[2] läßt sich die durch Zusatz von Ammonmolybdat zu saurer Phosphatlösung erhaltene komplexe Molybdän-Phosphorsäure durch Stannochlorid zu einer blauen Verbindung reduzieren, die durch

[1] *F. Kröhnke*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 527 (1927); Gas- und Wasserfach **70**, 510 (1927).

[2] *G. Denigès*, Compt. rend. Acad. Sciences **171**, 802 (1920).

Äther oder Essigester ausgeschüttelt werden kann. Es wurde versucht, diese Reaktion zur Anreicherung der Phosphorsäure zu verwenden. Diese Versuche wurden gemeinsam mit Herrn cand. phil. *Oberzill* ausgeführt. Für seine Mithilfe möchte ich ihm hier nochmals danken. Schüttelt man die bei der kolorimetrischen Phosphorbestimmung erhaltene blaue Lösung mit Äther aus, so zeigt sich, daß nur ein Teil der blauen Verbindung in die Ätherphase geht, 15 bis 25% der Färbung aber trotz mehrfachen Schüttelns nicht extrahierbar sind. Der Anteil dieser nicht extrahierbaren Blaufärbung ist nicht konstant und auch nicht reproduzierbar, daher läßt sich der Fehler auch nicht durch gleiche Behandlung der Vergleichslösung ausschalten. Jüngst ist nun von *K. Stoll*[1] die Beobachtung gemacht worden, daß der nicht reduzierte Phosphormolybdänsäurekomplex ausschüttelbar ist. Das Verfahren wurde auf die Anreicherung angewendet und damit eine Grenzkonzentration von 5.10^{-12} (0,000005 mg/l!!) bei Verwendung von 10 l Wasser und Kolorimetrierung in 250 mm hoher Schicht erreicht.

Zusammenfassung.

Es werden Verfahren für die Untersuchung natürlicher Wässer beschrieben, die, auf Anreicherung beruhend, es gestatten, die bisher erreichte Empfindlichkeit um zwei bis drei Zehnerpotenzen zu erhöhen. Dabei spielen vor allem Austauscher und Ausschüttelungsverfahren eine Rolle.

Summary.

Several procedures for the investigation of natural waters are described. They are based on concentration and allow to increase, by two to three decades, the sensitivity hitherto attained. Thereby, exchange and shaking-out procedures play the most prominent part.

Résumé.

On décrit des méthodes pour l'analyse des eauxs natives, qui, basant sur enrichissement, permettent, d'augmenter la sensibilité atteinte jusqu'à présent de deux à trois puissances à dix. L'échange et des méthodes d'épuisement jouent avant tout un rôle.

[1] *K. Stoll*, Ztschr. analyt. Chem. **112**, 81 (1938).

Notiz über einige neue Formen von Mikromeßgeräten.

Von

P. Krumholz, Bielsko.

(Eingelangt am 11. Juni 1938.)

Die Verwendung gewöhnlicher Pipetten bei Mikroreaktionen in sehr verdünnten Lösungen birgt in sich die Möglichkeit einer Verunreinigung des Pipetteninhaltes durch den die Pipette verschließenden Finger, insbesondere bei wiederholter Verwendung der gleichen Pipette. Solche Störungen konnten bei Titrationen sehr verdünnter Chloridlösungen zufolge der Abgabe von Chloriden, desgleichen bei sehr empfindlichen Katalysenreaktionen beobachtet werden. Durch Anbringung eines kleinen Sicherheitsansatzes an die Pipette kann diese Fehlermöglichkeit weitgehend ausgeschaltet werden. Besonders zweckmäßig erscheint ein solcher Ansatz bei Ausblasepipetten, bei denen eine Verunreinigung des Inhaltes durch Speicheltröpfchen leicht erfolgen kann. Für die genaue Abmessung kleiner Volumina sind aber Ausblasepipetten sehr gut geeignet. Abb. 1 zeigt eine zweckmäßige Form solcher Pipetten mit Sicherheitsansatz. Solche Pipetten besitzen bei einem Volumen von 0,25 bis 2 ccm eine mittlere Reproduzierbarkeit des abgemessenen Volumens von etwa 0,5 bis 1 cmm, die wohl für die meisten Zwecke der quantitativen Mikroanalyse ausreichend ist.

Abb. 1.

Abb. 2.

Abb. 3.

Das genaue Auffüllen von Mikromeßkolben bietet bekanntlich einige Schwierigkeiten. Um die Probe auch unbeschadet einer eventuellen Unter- oder Überfüllung gebrauchen zu können, bewährte sich die Anbringung noch je einer Marke ober- und unterhalb der genauen Volumsmarke; der Abstand der Marken entspricht einem bekannten Bruchteil des Gesamtvolumens. Abb. 2 zeigt eine zweckmäßige Form solcher Kölbchen für Volumina von 5 bis 25 ccm. Der kurze Kolbenhals ermöglicht ein leichtes Durchmischen des Kolbeninhaltes, der flache Boden verleiht den Kölbchen eine große Standfestigkeit. Der Abstand der Marken entspricht bei den 5 ccm-Kölbchen 0,5%, bei den 10 und 25 ccm-

Kölbchen 0,25% des Gesamtvolumens, so daß das wahre Volumen durch Schätzen zwischen den Marken auf etwa 0,05 bis 0,1% genau abgelesen werden kann. Bei einem Volumen von 2 ccm wurde den Kölbchen eine längliche Form (Abb. 3) gegeben, welche eine leichte Entnahme der ganzen Flüssigkeit sowie auch ein Einsetzen der Kölbchen in eine Zentrifuge gestattet. Der Abstand der Marken am Kolbenhals entspricht 0,5% des Gesamtvolumens.

Die beschriebenen Geräte werden von der Firma Paul Haack, Wien IX, hergestellt.

Zusammenfassung.

Durch Anwendung eines Sicherheitsansatzes ist es möglich, bei Mikropipetten Verunreinigungen des Pipetteninhaltes durch den verschließenden Finger oder durch Speicheltröpfchen infolge Ausblasens zu verhindern.

Mikromeßkölbchen werden zweckmäßig mit drei übereinanderliegenden Marken versehen, deren Abstände bekannten Volumsdifferenzen entsprechen. Auf diese Weise bedingt geringes Unter- oder Überfüllen des Meßkölbchens keine Nachteile.

Summary.

By applying a safety adapter, the contents of micro pipettes can be protected from contaminations caused by the finger shutting the pipette or by droplets of saliva spilled when the pipette is blown out.

Micro-volumetric flasks are suitably supplied with three marks situated each on top of the other; the distances between the marks correspond to known differences of volume. Thus, no inconvenients are caused by filling the volumetric flask below or above the mark.

Résumé.

En employant une pièce ajoutée de sûreté il est possible d'éviter chez des micro-pipettes la contamination du contenu de la pipette par le doigt fermant ou par des gouttes de salive par suite du soufflage.

Des micro-ballons gradués sont pratiquement munis avec trois marques, l'une sur l'autre, dont les distances s'accordent à des différences de volume connues. De cette manière un chargement du ballon gradué, soit un peu trop, soit un peu trop peu, ne donne pas des désavantages.

Eine neue Anordnung zur elektrometrischen Mikromaßanalyse.

Von

P. Krumholz, Bielsko.

(Eingelangt am 11. Juni 1938.)

Die gebräuchlichen Anordnungen zur elektrometrischen Maßanalyse sind für Titrationen kleiner Volumina sehr verdünnter Lösungen nicht ohne weiteres geeignet. Wegen der in diesem Falle sehr geringen Absolutmenge an zu bestimmendem Stoff muß eine Verunreinigung der Probelösung auf das sorgfältigste vermieden werden. Eine solche Verunreinigung ist z. B. bei Verwendung der bei Makrotitrationen gebräuchlichen Elektrolytheber nach *E. Müller*,[1] die einen Filterpapierverschluß besitzen, leicht möglich, da dieser durch Diffusion leicht kleine Mengen der titrierten Lösung aufnimmt und beim Eintauchen in eine andere wieder abgibt. Auch die bei einem Niveauunterschiede der mittels des Hebers verbundenen Gefäße eintretende, wenn auch geringe Flüssigkeitsströmung kann zu einer Verunreinigung der Probelösung Anlaß geben. Zweckmäßiger ist die Verwendung oben offener, unten mit Sinterplatten oder porösen Stiften verschlossener Heber, die aber auch oft gereinigt und frisch gefüllt werden müssen. Solche Heber können, mit den neuerdings von *Schott* hergestellten Sinterplatten kleinen Durchmessers (zirka 2 bis 3 mm) versehen, auch für Mikrotitrationen verwendet werden.

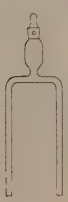


Abb. 1.

Als besonders zweckmäßig haben sich Heber erwiesen, die aus sehr engen Kapillaren bestehen, durch die dauernd die Heberflüssigkeit ausströmt. Abb. 1 zeigt einen solchen Kapillarheber. Der Kapillardurchmesser beträgt zirka 0,1 mm, so daß der Flüssigkeitsaustritt nur zirka 0,1 ccm in der Stunde beträgt, was bei Verwendung einer indifferenten Heberfüllung keinerlei Störungen verursachen kann. Entsprechend dem kleinen Durchmesser der Kapillaren ist aber trotz des geringen Flüssigkeitsaustrittes die Geschwindigkeit der Strömung so groß (einige Millimeter in der Sekunde), daß ein Eindringen der Probelösung in den Heber prak-

[1] *E. Müller*, Die elektrometrische Maßanalyse. 5. Aufl., Dresden und Leipzig 1932.

tisch auszuschließen ist. Demzufolge kann der Heber nach bloßem Abspülen stets wieder ohne Gefahr einer Verunreinigung der Probelösung verwendet werden. In unbenutztem Zustande taucht der Heber, der durch eine Drehung des eingeschliffenen Stopfens geschlossen werden kann, in ein mit der Heberflüssigkeit gefülltes U-Rohr. Der hohe Widerstand der Heber (zirka 10^6 Ohm) macht allerdings bei Messungen nach der Kompensationsmethode die Verwendung sehr empfindlicher Nullinstrumente notwendig. Bei Potentialmessungen mit Hilfe eines Röhrenvoltmeters spielt dieser Widerstand aber keine Rolle.

Abb. 2.

Als Vergleichselektroden haben sich neben der Kalomelelektrode die stabileren Silber-Silberchlorid-Elektroden besonders gut bewährt. Eine zweckmäßige Form derselben ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Elektroden sind mit gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllt und mit einer sehr dichten Sinterplatte von kleinem Durchmesser verschlossen. Solche Elektroden zeigten während mehrmonatiger Benutzung Potentialschwankungen sowie Abweichungen untereinander im Betrage von höchstens 2 bis 3 Millivolt.

Die Meßelektroden bestehen aus in Glasrohre eingeschmolzenen bzw. eingekitteten Platin-, Silber- usw. Drähten bzw. Stäbchen aus reinem Antimon von etwa 10 mm Länge.

Da bei Titrationen in einem Volumen von wenigen Kubikzentimetern kaum Platz für einen Rührer vorhanden ist, erfolgt die Rührung durch Rotation des Titrationsgefäßes. Hierzu wird dieses (ein Becherglas von ungefähr 25 ccm Inhalt) mittels eines geeigneten Halters an der Achse eines „Vacumotors" nach *A. Soltys*[1] befestigt, der mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe betrieben wird und ein sehr bequemes Arbeiten gestattet.

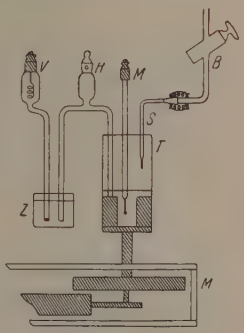


Abb. 3.

Zur Aufnahme der Maßflüssigkeit dient eine halbautomatische Bürette von 3 ccm Inhalt und einer Teilung in 0,01 ccm. Das Ausflußrohr der Bürette ist zweimal rechtwinklig abgebogen. Um die Tropfengröße regeln zu können, ist die Spitze der Bürette mittels Schliffes austauschbar. Diese Maßnahme ermöglicht auch bei Verwendung sehr enger Spitzen eine leichte Reinigung der Bürette. Die Tropfengröße beträgt je nach der Weite der Spitze 0,01 bis 0,03 ccm und kann durch Einfetten derselben noch bis auf etwa 0,005 ccm verringert werden.

Der Aufbau der gesamten Titrationsanordnung ist aus Abb. 3 ersichtlich.

---

[1] *A. Soltys*, Mikrochemie **20**, 116 (1936).

Zur Potentialmessung wurde ein Röhrenvoltmeter verwendet, welches bei einer Meßgenauigkeit von zirka 0,5 Millivolt einen Stromverbrauch von nur zirka 10^{-11} Ampere besitzt und daher auch Messungen an hochohmigen Meßketten (z. B. Glaselektroden) gestattet. Diese geringe Stromentnahme vermeidet auch eine merkliche Polarisation der Meßelektroden, die bei größeren Belastungen wegen deren kleinerer Oberfläche leicht eintritt.

Die beschriebenen Geräte werden von der Fa. Paul Haack, Wien IX, hergestellt.

Zusammenfassung.

Es wird ein bei der elektrometrischen Maßanalyse anzuwendender Heber beschrieben, der praktisch Verunreinigungen der Probelösung zu vermeiden gestattet. Auch eine zweckmäßige Form der Vergleichselektroden wird angegeben.

Die Rührung während der Titration wird durch Rotation des Titrationsgefäßes unter Zuhilfenahme eines Vakuummotors nach *A. Soltys* bewerkstelligt. Eine halbautomatische Mikrobürette ermöglicht durch Austausch aufgeschliffener Spitzen eine Regelung der Tropfengröße und leichte Reinigung.

Summary.

A syphon to be used in the course of electrometric titrations is described, by the use of which contaminations of the solution to be analyzed can be practically avoided. A convenient form of the standard electrodes is also given.

During the titration, stirring is performed by spinning the titration vessel with the help of a vacuum motor following *A. Soltys*. A semi-automatic micro burette is described, which is fitted with interchangeable ground joint tips in order to control the size of the drops delivered and to facilitate cleaning.

Résumé.

On décrit un siphon applicable à l'analyse volumétrique électro-métrique, qui permet d'éviter pratiquement à impurifier la solution d'essai. On indique aussi une forme pratique des électrodes-standards.

L'agitation pendant le titrage est réalisée par la rotation du vase de titrage à l'aide d'un moteur à vide d'après *A. Soltys*. (Vakuummotor nach *A. Soltys*.) Par échange de points aiguisés une micro-burette semi-automatique rend possible de régler la grandeur des gouttes et un nettoyage facile.

Aus dem Universitäts-Institut für Nahrungsmittelchemie in Frankfurt a. M.
Vorstand: Dozent Dr. ing. habil. Dr. phil. *W. Diemair.*

Über die Bestimmung der p-Oxybenzoesäure und ihrer Ester in Lebensmitteln.

Von

W. Diemair, H. Riffart und **E. Schmelck.**

(Eingelangt am 28. Juni 1938.)

Die steigende Verwendung von Estern der p-Oxybenzoesäure, wie z. B. ihres Methylesters (= Nipagin M), ihres Äthylesters (= Nipagin A), ihres Propylesters (= Nipasol) und ihres Benzylesters (= Nipabenzyl) zur Konservierung von Lebensmitteln und wohl auch von pharmazeutischen Zubereitungen geht auf eine Anregung von *Th. Sabalitschka*[1] zurück. Die Anwendung dieser Konservierungsmittel machte auch eine Bearbeitung von Verfahren zur *qualitativen* und *quantitativen* Bestimmung notwendig. Die Autoren, die sich mit der Ausarbeitung solcher Bestimmungsmethoden beschäftigten, setzen sich übereinstimmend für eine Freilegung der Ester aus dem Untersuchungsmaterial und hierauf nach erfolgter Reinigung für eine maßanalytische oder gravimetrische Bestimmung ein. Die Genauigkeit dieser Methoden hängt dabei einerseits von der sehr sorgfältigen Abtrennung der zu bestimmenden Verbindungen von Begleitstoffen ab, anderseits aber auch von der Menge des zu untersuchenden Materials. Da besonders diese letzte Bedingung sehr häufig nur schwer einzuhalten ist, wurde eine Methode angestrebt, die, ohne von der Genauigkeit der maßanalytischen oder gravimetrischen Bestimmung einzubüßen, mit geringerer Menge Untersuchungsmaterial und in kürzerer Zeit durchführbar ist.

Es lag nahe, zu diesem Zweck eine kolorimetrische Methode heranzuziehen. In der Zeit unserer Untersuchungen nach dieser Richtung erschien die bemerkenswerte Arbeit von *Th. Sabalitschka*,[1] die dasselbe Ziel, aber auf einem anderen Wege verfolgte. *Th. Sabalitschka* geht in seiner Arbeit auf die bereits kurz geschilderten Schwierigkeiten bei der Freilegung und darauffolgenden Bestimmung der p-Oxybenzoesäureester ein und gibt ein Verfahren zur Isolierung der Ester aus fettfreien flüssigen,

[1] *Th. Sabalitschka*, Mikrochim. Acta 2, 111 (1937); hier umfassende Literaturangaben.

fettfreien mehr oder weniger festen, fetthaltigen und emulgierten Stoffen an. Dabei werden die Ester nach einer je nach dem Material verschiedenen Vorbehandlung mit Äther bzw. Petroläther in schwach saurer Lösung ausgeschüttelt;[1] im Rückstand verbleiben die Ester bzw. freien Säuren, die *Sabalitschka* mit den Reagenzien von *Millon*, *Denigès*, *v. Fellenberg*, *Krauze* und *Nickel* behandelte. Dabei erwies sich der Nachweis mit *Millons* Reagens für p-Oxybenzoesäure und ihre Ester mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 0,001 mg als am besten zur kolorimetrischen Auswertung geeignet.

Das Ausziehen des Untersuchungsmaterials mit Äther ist allgemein anwendbar; sind aber neben den genannten Estern noch andere organische Säuren, wie z. B. Salicylsäure, vorhanden, so muß nach *Sabalitschka* die ätherische Lösung nochmals mit 5%iger wäßriger Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Umweg vermieden, indem unmittelbar das nach *J. Großfeld*[2] erhaltene, mit Natriumbicarbonat versetzte Filtrat vom Untersuchungsmaterial mit Äther ausgezogen wurde. Auf diese Weise bleiben die störenden Säuren, z. B. Salicylsäure, aber auch p-Oxybenzoesäure, die allerdings als Konservierungsmittel kaum noch in Frage kommt, in der wäßrigen Lösung zurück.

Die Genauigkeit dieses Ausschüttelungsverfahrens wurde durch gewichtsanalytische Bestimmungen (in einem späteren Arbeitsgang durch kolorimetrische Bestimmungen) verschiedener, in bekannter Menge den Lebensmitteln zugesetzter Ester der p-Oxybenzoesäure ermittelt. Die Ester wurden den verschiedenen Lebensmitteln in alkalischer Lösung zugesetzt.

Zur Isolierung der in bekannter Menge dem *Hackfleisch* oder den *Fischkonserven* zugesetzten p-Oxybenzoesäureester werden 20 g des betreffenden Lebensmittels mit 1 g Calciumcarbonat und wenig Wasser angerührt, in einen 200 ccm-Meßkolben übergeführt, nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthalein mit verdünnter Natronlauge alkalisiert und 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbade erhitzt; nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt und filtriert. 50 ccm des Filtrates werden in einen 100 ccm-Meßkolben übergeführt und zur Klärung mit 5 ccm Ferrocyankaliumlösung (15%ig) und 5 ccm Zinksulfatlösung (30%ig) versetzt, aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 50 ccm in einen Scheidetrichter gebracht und nach Zusatz von Methylorange mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert.

Bei den Versuchen mit Obstsäften werden 50 ccm Saft in einen Scheidetrichter gebracht und genau neutralisiert. Es empfiehlt sich, hierbei zuerst durch Titration gegen Azolitminpapier im Blindversuch die Menge Alkali zu bestimmen, die zur Neutralisation notwendig ist, und dann die für 50 ccm Saft berechnete Menge dem eigentlichen Versuch zuzusetzen. Da es sich meistens um verhältnismäßig kleine Mengen Ester handelt, ist es zweckmäßig, möglichst große Mengen der Filtrate zu verarbeiten. Darnach wird, wie oben beschrieben, filtriert und das Filtrat in einen Scheidetrichter gebracht.

[1] Vgl. *F. Weiß*, Ztschr. Unters. Lebensmittel **55**, 24 (1928); **59**, 472 (1930).
[2] *J. Großfeld*, Ztschr. Unters. Lebensmittel **52**, 469 (1927).

In beiden Fällen wird dann das im Scheidetrichter befindliche, neutralisierte Filtrat mit 2 ccm einer 5%igen Natriumbicarbonatlösung alkalisch gemacht und zweimal mit je 30 ccm Äther ausgeschüttelt. Dabei ist durch sorgfältiges Arbeiten darauf zu achten, daß nicht andere wasserlösliche Stoffe mit in den Äther gehen. Die vereinigten Ätherauszüge werden quantitativ in den Scheidetrichter zurückgegeben und zweimal mit Wasser gewaschen. Um die wäßrige Schicht deutlicher vom Äther abzuheben, empfiehlt sich ein geringer Zusatz von Methylorange. Dann wird der Ätherauszug im Scheidetrichter mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und durch ein Filter gegossen, das mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat beschickt ist. Das Filtrat wird in einem gewogenen Kolben aufgefangen. Scheidetrichter und Filter werden dreimal mit Äther ausgewaschen und die vereinigten ätherischen Lösungen abdestilliert, wobei zweckmäßigerweise die letzten Ätherreste auf dem Wasserbade durch Abblasen vertrieben werden. Dann wird das Kölbchen 1 bis 2 Minuten im Trockenschrank bei 100° getrocknet, abgekühlt und gewogen.

Wenn gleichzeitig etwa vorhandene Benzoesäure bestimmt werden soll, gibt man die wäßrige alkalische Lösung mit dem Waschwasser wieder in den Scheidetrichter zurück, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt neuerdings mit Äther — wie oben beschrieben — aus. Das Trocknen des Rückstandes erfolgt aber im Trockenschrank bei niedrigerer Temperatur (etwa 40 bis 50°), da die Benzoesäure bekanntlich über 50° flüchtig ist.

Die Ergebnisse verschiedener gewichtsanalytischer Bestimmungen nach diesem Ausschüttelungsverfahren sind in Tabelle I zusammen-

Tabelle I. Bestimmung der Ester der p-Oxybenzoesäure in reinen Lösungen.

p-Oxybenzoesäureester	Versuch	Zugesetzte Menge in mg%	Wiedergefundene Menge in mg%
Nipagin A reinst	1	50,0	45,0
	2	100,0	90,0
	3	60,0	58,0
gereinigt	1	50,0	50,0
	2	100,0	90,0
Nipagin M reinst	1	50,0	45,0
	2	100,0	89,0
	3	50,0	48,0
	3	50,0	50,0
gereinigt	1	50,0	48,0
	2	100,0	90,0
	3	50,0	48,0
Nipasol reinst	1	50,0	46,4
	2	100,0	92,0
	3	60,0	58,0
gereinigt	1	50,0	46,0
	2	100,0	90,0

gefaßt. Es handelt sich hier um reine Lösungen der betreffenden Ester, die unter stets gleichen Bedingungen wie die in Tabelle II angeführten Lebensmittel behandelt wurden.

Wie sich aus den Versuchen ergibt, können die zugesetzten Estermengen nach dem Ausschüttelungsverfahren mit nur geringen Verlusten wiedergefunden werden.

Die Werte der Versuche 1 der Tabelle gelten für Lösungen, die erst mit Calciumcarbonat und Alkali sowie mit Ferrocyankalium und Zinksulfat behandelt wurden, um die in dem Verfahren nach *Großfeld* für Lebensmittel festgelegten Bedingungen einzuhalten, während die Versuche 2 für unbehandelte Lösungen gelten. Die Versuche 3 stammen aus Lösungen, die neben den Estern der p-Oxybenzoesäure gleiche Mengen Salicylsäure, Benzoesäure und Natriumbenzoat enthielten. Die Bestimmungen in reinen Lösungen und in den nach *Großfeld* vorbereiteten Lösungen stimmen dabei gut überein.

Tabelle II. Bestimmung der p-Oxybenzoesäureester in Lebensmitteln.

p-Oxybenzoesäureester	Lebensmittel	Zugesetzte Menge in mg%	Wiedergefundene Menge in mg%
Nipagin A	Himbeersaft	60,0	55,0
	Pflaumenmus ...	100,0	92,8
	Brathering	50,0	48,0
Nipagin M	Zuckerlösung ...	100,0	98,0
		100,0	96,0
	Himbeersaft	50,0	46,0
		100,0	97,2
	Pflaumenmus ...	100,0	88,0
	Hackfleisch	50,0	46,0
	Bismarckhering .	200,0	200,0
Nipasol	Himbeersaft	100,0	100,0
	Pflaumenmus ...	100,0	100,0
	Brathering	100,0	88,0

Beim Zusatz von gleichen Mengen Salicylsäure, Benzoesäure und Natriumbenzoat ergab die Analyse folgende Werte:

Nipagin A	Hackfleisch	40,5	40,0
Nipagin M	Himbeersaft	50,0	46,0
Nipasol	Himbeersaft	50,0	42,0
	Bismarckhering .	47,0	46,0

Durch die Arbeit von *Sabalitschka*[1] angeregt, wurden nun auch weitere Versuche zur Bestimmung der p-Oxybenzoesäureester auf kolorimetri-

[1] *Th. Sabalitschka*, a. a. O.

schem Wege angestellt. *Sabalitschka* hatte festgestellt, daß die Färbung der Ester mit *Millons* Reagens sich für einen kolorimetrischen Vergleich mit Standardlösungen gut eignet. Die Färbungen wurden mit den wäßrigen Lösungen des Rückstandes der ätherischen Ausschüttelung angestellt.

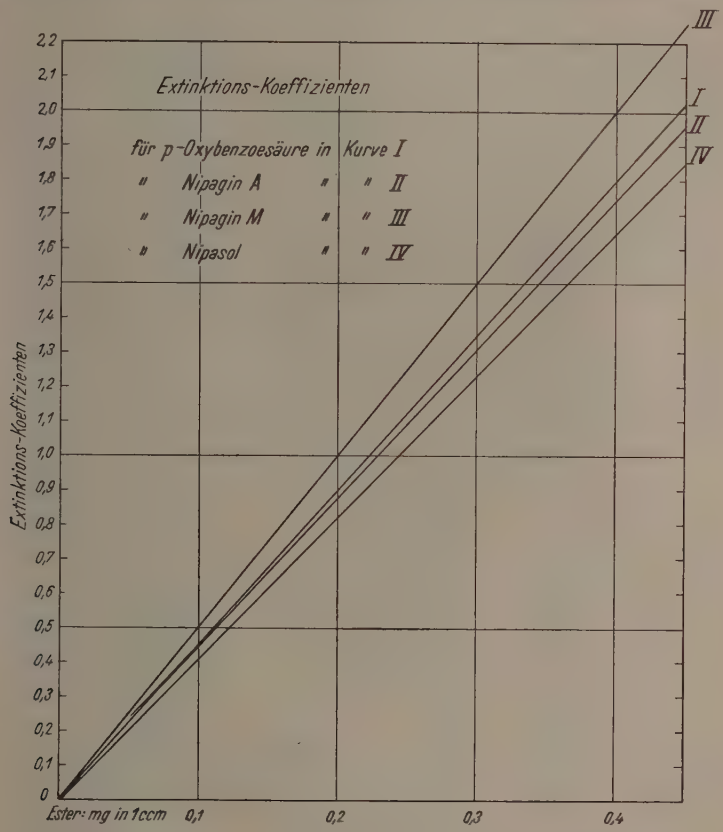


Abb. 1.

In vorliegender Arbeit wurden die mit *Millons* Reagens auftretenden Färbungen im Gegensatz zu *Sabalitschka* stufenphotometrisch ausgewertet. Auf die zeitraubende Herstellung von Stammlösungen zum Zwecke der Festlegung der notwendigen Eichkurven soll hier nicht eingegangen werden. Es lassen sich selbst noch bei kleinen Mengen des Untersuchungsmaterials genaue Ergebnisse erzielen; bei größeren Mengen empfiehlt es sich, die Ester nach der oben beschriebenen gravi-

metrischen Bestimmung zu isolieren, hierauf in 10 ccm 96%igem Alkohol aufzulösen, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen mit Wasser zu verdünnen und dann zu kolorimetrieren.

Tabelle III. Extinktionskoeffizienten für p-Oxybenzoesäure und ihre Ester.

p-Oxybenzoesäure mg in 1 ccm	Schichtdicke	Lichtdurchlässigkeit des Filters S 53	Extinktionskoeffizient auf Schichtdicke 10 mm bezogen
0,05	10	59,5	0,220
0,10	10	35,0	0,456
0,15	5	45,0	0,690
0,20	5	35,5	0,900
0,25	5	27,0	1,130
0,30	5	21,0	1,356
0,35	5	16,5	1,565
0,40	5	12,5	1,800
	Vgl. Kurve 1, Abb. 1		
Nipagin A			
0,10	10	35,5	0,450
0,20	5	36,0	0,887
0,30	5	22,0	1,315
0,40	5	14,0	1,708
	Vgl. Kurve 2		
Nipagin M			
0,10	10	34,5	0,462
0,20	5	31,0	1,017
0,30	5	18,0	1,489
0,40	2,5	31,0	2,034
	Vgl. Kurve 3		
Nipasol			
0,10	10	38,5	0,415
0,20	5	39,0	0,818
0,30	5	24,0	1,240
0,40	5	15,0	1,648
	Vgl. Kurve 4		

Durch vergleichende Untersuchungen reiner Lösungen von p-Oxybenzoesäure und ihrer Ester wurde zunächst als günstigstes Filter das Filter S 53 ermittelt. Gemessen wurde gegen destilliertes Wasser. Bei allen Versuchen konnte die Gültigkeit des *Lambert-Beer*schen Gesetzes, wie aus der Tabelle III ersichtlich ist, bewiesen werden; die Extinktionskoeffizienten liegen auf einer Geraden. Zwischen den Estern „reinst" und „gereinigt" bestehen keine wesentlichen Unterschiede.

Das Verfahren wurde wegen der großen Farbempfindlichkeit für sehr

schwache Lösungen mit 0,1 bis 0,4 mg p-Oxybenzoesäure oder Ester in 1 ccm ausgearbeitet. Die Farbstärke ist von der Temperatur und der Einwirkungsdauer abhängig. Als günstigste Temperatur wurde bei den nachfolgenden Versuchen 65° ermittelt; die Dauer der Erhitzung betrug genau 10 Minuten.

Ausführung der Bestimmung: Zu 1 ccm Lösung, die 0,1 mg bis 0,4 mg p-Oxybenzoesäure oder Ester in 1 ccm enthält, werden 4 ccm *Millons* Reagens zugegeben; nun wird geschüttelt und die Lösung im Wasserbad 10 Minuten lang auf 65° erwärmt, dann verschlossen und bei Zimmertemperatur stehengelassen. Es tritt unter diesen Bedingungen selbst nach 3 bis 4 Stunden keine Änderung der Farbstärke ein; nur bei p-Oxybenzoesäure ist nach $1^1/_2$ Stunden eine geringe Farbänderung zu beobachten.

Auf Grund dieser Beobachtungen empfiehlt es sich, innerhalb einer Stunde die Lösungen zu messen. Für sehr schwache Lösungen wird die 10-mm-Küvette gebraucht, für mittelstarke Lösungen die 5-mm-Küvette und für sehr starke Konzentrationen die 2,5-mm-Küvette. Die Ergebnisse sind aus Tabelle III und dem Kurvenbild ersichtlich.

Tabelle IV. Stufenphotometrische Bestimmung von p-Oxybenzoesäureestern in Lebensmitteln.

p-Oxybenzoesäureester	Lebensmittel	Zugesetzte Menge in mg%	Gravimetrischer Wert in mg%	Kolorimetrischer Wert in mg%
Nipagin A	Reine Lösung	50,0	50,0	44,0
		50,0	45,0	44,6
	Himbeersaft	60,0	55,0	51,0
	Marmelade	100,0	92,8	88,0
	Hackfleisch.....	50,0	45,0	38,0
	Brathering	50,0	48,0	47,8
Nipagin M	Himbeersaft	50,0	46,0	41,0
	Brathering	100,0	92,0	91,6
Nipasol	Reine Lösung	100,0	92,0	88,0
		50,0	46,4	46,0
		50,0	46,0	46,0
	Himbeersaft	100,0	100,0	100,0
	Marmelade	100,0	98,0	88,6
	Hackfleisch.....	50,0	36,0	33,2

Bei der Untersuchung der Lebensmittel nach dem neuen Verfahren wurden die Ester wie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung isoliert und gereinigt.

Der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung wird in 5 bis 10 ccm 96%igem Alkohol gelöst, die Lösung in einen 100 ccm-Meßkolben übergeführt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Zu 1 ccm dieser Lösung werden in einem Reagensglas mit Stopfen 4 ccm *Millons* Reagens zugegeben, 10 Minuten auf dem Wasserbade auf 65° erwärmt und, wie oben ausgeführt, mittels des Stufenphotometers gemessen.

Nach den Tabellen IV und V ist die Bestimmung selbst kleiner Mengen p-Oxybenzoesäureester in reinen Lösungen und in Lebensmitteln auch bei Anwesenheit größerer Mengen Salicylsäure, Benzoesäure und Natriumbenzoat (Tab. V) einfach und genau.

Tabelle V. Stufenphotometrische Bestimmung in Lösungen, die neben den Estern Salicylsäure, Benzoesäure und Natriumbenzoat enthalten.

p-Oxybenzoesäureester	Lebensmittel	Zugesetzte Menge in mg%	Gravimetrischer Wert in mg%	Kolorimetrischer Wert in mg%
Nipagin A	Reine Lösung	60,0	58,0	56,8
	Hackfleisch.....	40,5	40,0	40,0
Nipagin M	Reine Lösung	50,0	48,0	48,0
		50,0	50,0	49,4
		50,0	53,0	46,4
	Himbeersaft	50,0	46,0	44,0
Nipasol	Reine Lösung	100,0	100,0	100,0
		50,0	52,0	49,8
	Himbeersaft	50,0	42,0	42,0
	Bismarckhering	47,0	46,0	42,5

Zusammenfassung.

1. Die Bestimmung von Estern der p-Oxybenzoesäure, wie z. B. ihres Methylesters (= Nipagin M), ihres Äthylesters (= Nipagin A), ihres Propylesters (= Nipasol), und ihre Trennung von Salicylsäure und Benzoesäure wird nach einem Ausschüttelungsverfahren in natriumbicarbonatalkalischer Lösung in *einem* Arbeitsgang durchgeführt.

2. Das Arbeitsverfahren ist leicht durchführbar und hinreichend genau, wie die vergleichsweise herangezogene, gewichtsanalytische Bestimmung dartut.

3. Bei kleinen Mengen Untersuchungsmaterial und kleinen Mengen Konservierungsmitteln ist die kolorimetrische Bestimmung der Farblösungen, welche die genannten Ester mit *Millons* Reagens geben, mit Hilfe des Stufenphotometers einfach und genau durchführbar.

Summary.

1. The determination of the esters of p-hydroxybenzoic acid, e. g. the methyl ester (Nipagin M), the ethyl ester (Nipagin A), and the propyl ester (Nipasol), and their separation from salicylic and benzoic acids is carried out by an extraction process in an alkaline sodium bicarbonate solution, only a single operation being required.

2. The procedure is easy to carry out, and is sufficiently accurate, as shown by the accompanying comparison determination made by a gravimetric method.

3. When small amounts of material and preservatives are to be examined, the colorimetric determination by means of the step photometer of the coloured solutions which the above-named esters yield with *Millon*'s reagent may be simply and accurately made.

Résumé.

1⁰ On exécute le dosage des éther-sels de l'acide p-oxybenzoïque, comme p. e. du benzoate méthylé (= Nipagin M), du benzoate éthylé (= Nipagin A) et du benzoate propylé (= Nipasol) et leur séparation de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque d'après une méthode d'épuisement en solution bicarbonate de sodium-alcalique en une seule opération.

2⁰ Cette mode opératoire est facile à exécuter et suffisamment précise, comme on pouvait montrer par comparaison avec des déterminations gravimétriques.

3⁰ Si l'on ne dispose que de petites quantités de matérial d'analyse et de petites quantités d'antiséptique on peut exécuter la détermination des solutions colorantes, qu'on reçoit des éther-sels nommés ci-dessus, avec le réactif de *Millon*, à l'aide d'un photomètre (Stufenphotometer) simplement et assez précisement.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien.

Die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln (VI).

Ein spezifischer Nachweis von Ameisensäure.

Von

O. Frehden und **K. Fürst.**

(Eingelangt am 5. Juli 1938.)

Es ist bekannt, daß Ameisensäure mit freiem Brom, gemäß der Gleichung

$$HCOOH + Br_2 \rightarrow 2\,HBr + CO_2,$$

in quantitativer Reaktion in Kohlensäure übergeführt werden kann. Diese Umsetzung, die als weitgehend selektiv bezeichnet werden muß, findet in der analytischen Praxis häufige Anwendung zur Beseitigung überschüssigen Broms. Wir haben diese Reaktion im Hinblick auf ihre große Selektivität für den Nachweis von Ameisensäure auszuwerten versucht. Die bei der Umsetzung gebildete Kohlensäure kann bei Vorlegen einer Barytlauge durch das sich bildende Bariumcarbonat an der auftretenden Trübung erkannt werden.

Beim Nachweis kleiner Mengen werden zweckmäßigerweise die von *F. Feigl*[1] für solche Zwecke empfohlenen Apparate (für Gasentwicklung bzw. Mikrodestillation) in Anwendung gebracht. Um eine Trübung der verwendeten klaren Bariumhydroxydlösung durch den Kohlensäuregehalt der Luft zu vermeiden, empfiehlt sich ein Überschichten der Lösung mit flüssigem Paraffin. Als störend wurde von uns nur Formaldehyd erkannt, der durch die Einwirkung des Broms in Ameisensäure übergeführt und dann in der beschriebenen Weise weiter umgesetzt wird.

Ausführung der Reaktion: Einige Tropfen der zu untersuchenden Lösung werden im Reaktionsgefäß tropfenweise mit Bromwasser versetzt, bis die gelbe Farbe bestehen bleibt. Nach Zugabe eines Quarzsplitters zur Verhinderung des Stoßens wird über einem Mikrobrenner zum Sieden erhitzt und das entwickelte Gas in der vorgelegten Barytlauge auf-

[1] *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl., Leipzig 1938. S. 154, Fig. 18; S. 155, Fig. 20.

gefangen. Eine weiße Trübung zeigt Ameisensäure an. Bei sehr kleinen Mengen empfiehlt sich die gleichzeitige Ausführung eines Blindversuches.

Erfassungsgrenze: 2,5 γ Ameisensäure.

Reagenzien: 1. Bariumhydroxydlösung, gesättigt.
2. Bromwasser, gesättigt.
3. Paraffinum liquidum.

Zusammenfassung.

Ein neuer, sehr weitgehend spezifischer Nachweis von Ameisensäure wird beschrieben. Er beruht auf der bekannten Umsetzung:

$$HCOOH + Br_2 \rightarrow 2\,HBr + CO_2,$$

bei der die Ameisensäure quantitativ in Kohlendioxyd übergeführt wird. Dieses wird durch Auffangen in Barytlauge nachgewiesen. Die gleichzeitig übergehenden geringen Mengen HBr und Br_2 stören nicht. Luftkohlensäure wird durch Überschichten der Barytlauge mit flüssigem Paraffin ausgeschaltet.

Die Reaktion ist als Mikronachweis ausführbar.

Summary.

A new and specific test for formic acid, capable of wide application, is described. It depends upon the well-known reaction:

$$HCOOH + Br_2 \rightarrow 2\,HBr + CO_2$$

in which the formic acid is converted quantitatively into carbon dioxide. This latter is detected by being passed into baryta water. The small amounts of HBr and Br_2 which pass over at the same time do not interfere, and interference by atmospheric carbon dioxide is prevented by covering the baryta solution with a layer of liquid paraffin. The reaction may be employed as a micro test.

Résumé.

On décrit un dosage de l'acide formique extrèmement specifique. Il base sur la réaction bien connue:

$$HCOOH + Br_2 \rightarrow 2\,HBr + CO_2$$

où l'acide formique est transformé quantitativement en dioxide de carbone. Celui-ci est déterminé en l'absorbant dans une solution d'hydrate barytique. Les petites quantités de HBr et de Br_2, qui passent en même temps, ne dérangent pas; c'est en versant de paraffine liquide, sur la solution de l'hydrate barytique sans mélanger les deux liquides, qu'on rend impossible l'accès du dioxide de carbone de l'air. La réaction peut être exécutée comme micro-dosage de l'acide formique.

Aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-chemischen Institut der kgl. ung. *Pázmány-Péter*-Universität, Budapest. Vorstand: Prof. Dr. *T. Széki*.

Die Aktivierung der katalytischen Reaktionen des Vanadins mit Kaliumhydrotartrat.

Von

L. Szebellédy und M. Ajtai.

(Eingelangt am 27. Juli 1938.)

Das Vanadin katalysiert die zwischen Paraphenetidin und Kaliumchlorat verlaufende Reaktion. Auf Grund dieser Wirkung kann 1 γ Vanadin nachgewiesen werden. Das Kaliumhydrotartrat besitzt bei dieser Reaktion eine aktivierende Wirkung; diese ist unter folgenden Umständen am größten:

Die vanadinhaltige Probe wird mit 5 cg kristallisiertem Kaliumhydrotartrat, 1 ccm salzsaurer Paraphenetidinlösung und 1 ccm Kaliumchloratlösung versetzt und auf 5 ccm aufgefüllt. Zugleich wird eine Vergleichsprobe bereitet, deren Gesamtvolumen ebenfalls 5 ccm beträgt und die angegebenen Reagenzienmengen enthält. Die Proben werden auf das Wasserbad gesetzt, wobei die vanadinhaltige Probe nach einigen Minuten eine violette Farbe annimmt, während die Vergleichsprobe farblos bleibt.

Reagenzien: 1. 0,1%ige salzsaure Paraphenetidinlösung.
2. Bei Zimmertemperatur (20°) gesättigte Kaliumchloratlösung.
3. Kristallisiertes Kaliumhydrotartrat.

Wir bestimmten nun die kleinste Vanadinmenge, welche mit Hilfe dieser Reaktion nachweisbar ist.

Bei Gegenwart von 0,001 γ Vanadin färbt sich die Probe bei Wasserbadtemperatur nach 5 Minuten violett, während die Vergleichsprobe farblos bleibt.

Die 0,0001 γ Vanadin enthaltende Probe färbt sich bei Wasserbadtemperatur nach 10 Minuten rosa, während die Vergleichsprobe nur kaum bemerkbar rosa getönt ist.

Zwischen der Farbe der 0,00001 γ Vanadin enthaltenden Probe und der Vergleichsprobe konnte kein Unterschied wahrgenommen werden, selbst wenn die Proben längere Zeit auf dem Wasserbade standen.

Die Versuche ergaben also folgende Empfindlichkeit des beschriebenen Vanadinnachweises: Die Erfassungsgrenze beträgt 0,0001 γ, die Grenzkonzentration 1 : 50000000000. Es wurde also festgestellt, daß in Gegen-

wart von Kaliumhydrotartrat zehntausendmal weniger Vanadin nachweisbar ist als ohne Kaliumhydrotartrat.

Tabelle I enthält die Ergebnisse von Versuchen, welche die Brauchbarkeit der Methode in Anwesenheit der am häufigsten vorkommenden Kationen und Anionen zum Gegenstand hatten.

Tabelle I.

Verhältnis von Vanadin zu Fremdsalz	Fremdsalz in cg	Reaktionszeit in Min.	Färbung der 0,01 γ V enthaltenden Probe	Färbung der Vergleichsprobe
1:10000000	10 $AgNO_3$	1/2	schwach violett	farblos
1:10000000	10 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3\,H_2O$	10	farblos	„[1]
1:5000000	5 $Hg(NO_3)_2$	2	violett	rosa
1:1000000	1 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$	1	schwach violett	farblos
1:1000000	1 $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	3	grünlich-violett	grün
1:10000000	10 $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\,H_2O$	1	violett	farblos
1:10000000	10 KH_2AsO_4	1	„	rosa
1:10000000	10 $KSbOC_4H_4O_6 \cdot {}^1/_2\,H_2O$	1	schwach violett	farblos
1:1000000	1 $(NH_4)_2SnCl_6$	10	farblos	„[2]
1:100000	0,1 $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$	1/2	violett	„
1:1000000	1 $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$	1	violettgrün	grün
1:1000000	1 $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	10	gelb	gelb[1]
1:10000000	10 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$	2	schwach violett	rosa
1:1000000	1 $Cr_2(SO_4)_3$	2	schmutzig-violett	schwach (schmutzig-) violett
1:10000000	10 $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	2	violett	rosa
1:10000000	10 $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$	1	„	„
1:10000000	10 $Ca(NO_3)_2$	1	„	„
1:10000000	10 $Sr(NO_3)_2$	1	„	„
1:10000000	10 $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$	2	schwach violett	farblos
1:10000000	10 $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	2	violett	„
1:10000000	10 NaCl	1	„	„
1:10000000	10 KNO_3	1	„	„
1:10000000	10 NH_4NO_3	1	„	„
1:10000000	10 $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$	5	schwach violett	„[3]
1:10000000	10 $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$	5	schwach violett	„[3]
1:1000000	1 KBr	2	violett	„
1:1000000	1 KJ	2	„	„

[1] Fremdsalz kann unschädlich gemacht werden.
[2] Fremdsalz stört. [3] Neutralisiert.

Blei stört den Vanadinnachweis, kann aber mit 10 cg Natriumsulfat unschädlich gemacht werden.

Ferriion stört den Vanadinnachweis, doch kann die Störung durch Zusatz von 5 cg Natriumbifluorid unwirksam gemacht werden.

Ammoniumstannichlorid stört den Vanadinnachweis.

Das Vanadin katalysiert die Reaktion zwischen Paraphenetidin und Kaliumbromat. Auf Grund dieser Wirkung kann 1 γ Vanadin nachgewiesen werden. Das Kaliumhydrotartrat besitzt eine aktivierende Wirkung bei dieser Reaktion, welche am größten ist, wenn die Reaktion auf folgende Art ausgeführt wird:

Die vanadinhaltige Probe wird mit 5 cg Kaliumhydrotartrat, 0,1 ccm salzsaurer Paraphenetidinlösung und 0,5 ccm Kaliumbromatlösung versetzt und auf 5 ccm aufgefüllt. Die Vergleichsprobe enthält in 5 ccm Gesamtvolumen die gleichen Reagenzienmengen. Die Proben werden auf das Wasserbad gesetzt, wobei die vanadinhaltige Probe nach einigen Minuten eine violette Farbe annimmt, während die Vergleichsprobe farblos bleibt.

Wir bestimmten nun die kleinste Vanadinmenge, die mit Hilfe dieser Reaktion nachweisbar ist.

Reagenzien:
1. 0,1%ige salzsaure Paraphenetidinlösung.
2. Bei Zimmertemperatur (20°) gesättigte Kaliumbromatlösung.
3. Kristallisiertes Kaliumhydrotartrat.

Die 0,01 γ Vanadin enthaltende Probe färbt sich bei Wasserbadtemperatur nach 2 Minuten violett, während die Vergleichsprobe farblos bleibt.

Die 0,001 γ Vanadin enthaltende Probe färbt sich bei Wasserbadtemperatur nach 5 Minuten violett, die Vergleichsprobe nur rosa.

Zwischen der Farbe der 0,0001 γ Vanadin enthaltenden Probe und der der Vergleichslösung konnte kein Unterschied wahrgenommen werden, selbst wenn die Proben längere Zeit auf dem Wasserbad standen.

Die Empfindlichkeit des Vanadinnachweises nach der beschriebenen Methode ist also folgende: Die Erfassungsgrenze beträgt 0,001 γ, die Grenzkonzentration 1 : 5000000000. Es wurde demnach festgestellt, daß in Gegenwart von Kaliumhydrotartrat tausendmal weniger Vanadin nachweisbar ist als ohne Kaliumhydrotartrat.

Tabelle II enthält die Ergebnisse von Versuchen, welche die Brauchbarkeit der Methode in Gegenwart der am häufigsten vorkommenden Kationen und Anionen prüften.

Tabelle II.

Verhältnis von Vanadin zu Fremdsalz	Fremdsalz in cg	Reaktionszeit in Min.	Färbung der 0,1 γ V enthaltenden Probe	Färbung der Vergleichsprobe
1:100000	1 $AgNO_3$	1	violett	farblos
1:100000	1 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2\,H_2O$	10	farblos	„[1]
1:100000	1 $Hg(NO_3)_2$	1	violett	„
1:100000	1 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$	1	schwach violett	„
1:100000	1 $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	1	blauviolett	grünlich
1:1000000	10 $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\,H_2O$	1	violett	farblos
1:1000000	10 KH_2AsO_4	1	„	„
1:1000000	10 $KSbOC_4H_4O_6 \cdot {}^1/_2\,H_2O$	1	„	„
1:100000	1 $(NH_4)_2SnCl_6$	5	„	violett[2]
1:10000	0,1 $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$	$^1/_2$	„	farblos
1:100000	1 $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$	$^1/_2$	„	„
1:10000	0,1 $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	1	„	„
1:1000000	10 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$	$^1/_2$	„	„
1:10000	0,1 $Cr_2(SO_4)_3$	$^1/_2$	„	„
1:1000000	10 $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	$^1/_2$	„	„
1:1000000	10 $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$	$^1/_2$	„	rosa
1:1000000	10 $Ca(NO_3)_2$	$^1/_2$	„	farblos
1:1000000	10 $Sr(NO_3)_2$	$^1/_2$	„	„
1:1000000	10 $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$	$^1/_2$	„	„
1:1000000	10 $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	$^1/_2$	„	„
1:1000000	10 NaCl	$^1/_2$	„	„
1:1000000	10 KNO_3	$^1/_2$	„	„
1:1000000	10 NH_4NO_3	$^1/_2$	„	„
1:1000000	10 $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$	1	„	„[3]
1:1000000	10 $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$	1	„	„[3]
1:100000	1 KBr	1	„	„
1:100000	1 KJ	5	gelbbraun	gelbbraun[2]

Blei stört den Vanadinnachweis, kann aber durch Zusatz von 5 cg Natriumsulfat unschädlich gemacht werden.

Ammoniumstannichlorid stört den Vanadinnachweis.

Jodidion stört ebenfalls den Vanadinnachweis.

Zusammenfassung.

Verfasser haben zwei Reaktionen des Vanadins gefunden, bei denen das Vanadin durch seine katalytische Wirkung kenntlich gemacht wird. Es wurde festgestellt, daß Kaliumhydrotartrat die katalytische Wirkung des Vanadins stark aktiviert, wodurch die Empfindlichkeit der Reaktion

[1] Fremdsalz kann unschädlich gemacht werden.

[2] Fremdsalz stört.

[3] Neutralisiert.

wesentlich gesteigert werden kann. Empfindlichkeit und Grenzverhältnisse dieser aktivierten Farbreaktionen wurden ermittelt.

Summary.

The author has found two reactions of vanadium which enable this element to be identified by means of its catalytic action. It is shown also that the catalytic action of vanadium is markedly activated by potassium hydroxytartrate, and the sensitivity of the reaction is thereby considerably increased. The sensitivity and limits of these activated colour reactions have been ascertained.

Résumé.

Les auteurs ont trouvé deux réactions du vanadium, où le vanadium est caractérisé par son action catalytique. On a constaté, que le hydrotartrate potassique peut activer fortement la réaction catalytique, et peut ainsi augmenter essentiellement la sensibilité de la réaction. La sensibilité et les limites de cettes réactions ont été déterminées.

(Du Laboratoire de Chimie Biologique de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

A propos des mémoires de MM. F. Rappaport, I. Reifer et H. Weinmann sur „Über die Verwendung von Perjodat zur maßanalytischen Bestimmung von mehrwertigen Alkoholen neben reduzierenden Aldosen (Monosacchariden), mit Berücksichtigung der Bestimmung von Perjodat und Jodat nebeneinander“[1] et „Über die Verwendung von Perjodat zur maßanalytischen Bestimmung von Ketosen (Monosacchariden)“.[2]

Par

P. Fleury.

(Eingelangt am 11. Mai 1938.)

Dans les mémoires rappelés ci dessus, MM. *Rappaport, Reifer* et *Weinmann*, donnent une micro-méthode de dosage des polyols et des sucres, basée sur l'oxydation régulière de ces corps par l'acide periodique méthode qui dérive des observations primitives de *L. Malaprade*.[3] Il semble que les travaux que, depuis le mémoire de *Malaprade*, j'ai publiés sur l'action de l'acide periodique sur les composés organiques aient totalement échappé aux auteurs bien que mes principaux résultats aient été publiés aux Comptes Rendus de L'Académie des Sciences.[4]

Dès 1932, avec *J. Lange*[5] qui, dans sa thèse, a étudié longuement la réaction de *Malaprade* sur les polyols, j'ai établi l'équation exacte[6] de l'oxydation des aldoses et des cétoses par l'acide periodique en indiquant que les aldoses à n atome de C. tout en réduisant comme les polyols $n - 1$ molécules d'acide periodique ne produisaient qu'une molécule d'aldéhyde formique au lieu de 2 chez les polyols. En ce qui concerne les cétoses, j'ai montré également qu'il y avait consommation de $n - 2$ molécules d'acide

[1] *F. Rappaport, I. Reifer* et *H. Weinmann*, Mikrochim. Acta **1**, 290 (1937).

[2] *F. Rappaport* et *I. Reifer*, Mikrochim. Acta **2**, 273 (1937).

[3] *L. Malaprade*, Bull. Soc. chim. **39**, 325 (1926); **43**, 683 (1928).

[4] *P. Fleury*, Compt. rend. Acad. Sciences **195**, 1395 (1932); **196**, 1416 (1933); **204**, 1264 (1937).

[5] *J. Lange*, Action de l'Acide Periodique sur les polyalcools (Réaction de *Malaprade*), généralisation, extension aux corps voisins. Thèse de Pharmacie. Paris 1933.

[6] *P. Fleury*, Journ. Pharmac. Chim. **17**, 196, 333 et 409 (1933).

periodique, mais, contrairement aux affirmations des auteurs précités, pour la *dioxyacétone*, il n'y a formation que d'une *seule* molécule d'aldéhyde formique, le reste de la molécule étant transformé en acide glycolique selon l'équation:

$$CH_2OH—CO—CH_2OH + JO_4H = JO_3H + H—CHO + COOH—CH_2OH.$$

Quant au lévulose, mes expériences avec *Lange*, montrent qu'il faut admettre que l'oxydation de ce cétose a lieu selon deux réactions simultanées qui, toutes les deux, consomment 4 molécules d'acide periodique. Dans l'une il y aurait formation d'acide glycolique comme dans le cas de la dioxyacétone, dans l'autre il y aurait formation d'acide glyoxylique comme dans le cas de l'acide tartrique que j'ai étudié également avec *Lange*

$$CH_2OH—(CHOH)_3—CO—CH_2OH + 4\,O =$$
$$= HCHO + 3\,HCOOH + COOH—CH_2OH \text{ (Acide Glycolique).}$$

$$CH_2OH—(CHOH)_3—CO—CH_2OH + 4\,O =$$
$$= 2\,HCHO + 2\,HCOOH + CHO—COOH \text{ (Acide Glyoxylique)} + OH_2.$$

Quant à l'utilisation de la réaction de *Malaprade* au dosage des polyols par détermination de l'acide periodique consommé, j'ai montré que dans certaines conditions on pouvait employer cette réaction au dosage du glycérol en présence des sucres (*P. Fleury* et *M. Fatome*[1]) et plus récemment au dosage de l'inositol également en présence des sucres (*P. Fleury* et Melle *M. Joly*[2]). Dans ce dernier mémoire nous utilisons précisément l'acide periodique pour doser la somme des sucres réducteurs et de l'inositol.

Liste des publications de M. *P. Fleury* se rapportant à l'action de l'acide periodique sur les corps organiques.

1933:

Dosage de l'acide periodique en présence de l'acide iodique (avec *J. Lange*). Journ. Pharmac. Chim. **17**, 107—115 (1933).

Action de l'acide periodique sur les acides-alcools et les sucres (avec *J. Lange*).

a) Compt. rend. Acad. Sciences **195**, 1395 (1932). Sur l'oxydation des acides-alcools et des sucres par l'acide periodique.

b) Etude de l'action de l'acide periodique sur les composés polyhydroxylés.

1ère partie: Techniques utilisées. Journ. Pharmac. Chim. **17**, 196 (1933).

2ème partie: Action de l'acide periodique sur les acides-alcools. Journ. Pharmac. Chim. **17**, 313 (1933).

3ème partie: Action de l'acide periodique sur les sucres. Journ. Pharmac. Chim. **17**, 409 (1933).

Action comparée de l'acide periodique sur les acides glycérophosphoriques α et β (avec *R. Paris*).

[1] *P. Fleury* et *M. Fatome*, Journ. Pharmac. Chim. **21**, 247 (1935).

[2] *P. Fleury* et *M. Joly*, Journ. Pharmac. Chim. **26**, 341 (1937).

a) Action comparée de l'acide periodique sur les acides glycérophosphoriques α et β. Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 1416 (1933).

b) Nouvelle méthode de dosage des α-glycérophosphates. Journ. Pharmac. Chim. **18**, 470 (1933).

1934:

Action comparée de l'acide periodique sur quelques hexoses et sur les hétérosides artificiels qui en dérivent (avec *H. Herissey* et Melle *M. Joly*). Journ. Pharmac. Chim. **20**, 149 (1934).

1935:

Dosage du glycérol (avec *M. Fatome*).

a) Dosage du glycérol en présence de sucres, par l'acide periodique. Journ. Pharmac. Chim. **21**, 247 (1935).

b) Méthode de dosage du glycérol dans les milieux sucrés. Annales des fermentations **1**, 285 (1935).

1936:

Action de l'acide periodique sur l'acide tartrique (avec Mme. *G. Bon-Bernatets*). Journ. Pharmac. Chim. **23**, 85 (1936).

La séparation de l'inositol d'avec le glucose et son dosage (avec Melle *M. Joly*). Journ. Pharmac. Chim. **26**, 341 (1937).

1937:

Action de l'acide periodique sur les acides lactiques et pyruvique (avec Melle *S. Boisson*). Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 1264 (1937).

Erwiderung auf die Bemerkungen von Herrn P. Fleury.

Von

F. Rappaport.

(Eingelangt am 4. Juli 1938.)

Die Arbeiten von *P. Fleury* über dieses Gebiet sind leider unserer Aufmerksamkeit entgangen und wir bedauern, sie nicht zitiert zu haben.

Sachlich müssen wir feststellen, daß die Methode und wohl auch die Fragestellung des Herrn *Fleury* sich von unseren Arbeiten[1] [2] wesentlich unterschied. *Fleury* gebührt das Verdienst, die bei der Einwirkung von Perjodat auf Monosaccharide entstehenden Verbindungen identifiziert und

[1] Vgl. dazu *F. Rappaport* und *I. Reifer*, Klin. Wchschr. **16**, 1392 (1937): Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Zuckers in 0,01 ccm Blut.

[2] Vgl. dazu *F. Silberstein, F. Rappaport* und *I. Reifer*, Klin. Wchschr. **16**, 1506 (1937): Bestimmung mehrwertiger Alkohole (Sorbit und Mannit) neben Zucker im Blute.

so den Reaktionsgang aufgeklärt zu haben. Uns leitete das Bestreben, höhere Alkohole neben Zucker im Blute mittels einer auch für Serienuntersuchungen anwendbaren Methode quantitativ erfassen zu können. Diese Frage glauben wir in einer Weise gelöst zu haben, die auch in der Klinik anwendbar ist. Die Grundlage dafür bildete eine Bestimmungsmethode von Perjodat neben Jodat, welche auf einer ganz anderen Basis beruht, als die von *Fleury* und seinen Mitarbeitern angegebene. Wie konnten durch eine geeignete Phosphatpufferung bewirken, daß die Reduktion des Perjodats bei der Jodatstufe Halt mache. *Fleury* und seine Mitarbeiter erreichen die Reduktion des Perjodats durch eine Fällung von Mangansuperoxyd aus Mangansalzen oder durch die übliche Reduktion des Perjodats in natriumbicarbonatalkalischer Lösung mit Kaliumjodid und nachherige Titration mit arseniger Säure.[1] — Was endlich die Bestimmung des Zuckers neben Alkoholen betrifft, so sei darauf hingewiesen, daß die französischen Autoren den Alkohol wohl mit Perjodat bestimmen, aber erst nach Entfernung des Zuckers mit Alkohol und Barytlauge. Unsere Methode erfaßt den Zucker nach einer einfachen Reduktionsmethode (z. B. nach *Hagedorn-Jensen*) und bestimmt den Alkoholgehalt aus der Differenz zwischen der durch die Perjodatreduktion ermittelten Summe von Alkohol, Zucker und Zuckerwert.

So sehr wir also bedauern, die Arbeiten von *Fleury* c. s. nicht entsprechend zitiert zu haben, so können wir doch darauf hinweisen, daß sich unsere Arbeiten von den französischen sowohl im Prinzip als auch in der Ausführung grundlegend unterscheiden, wenn auch die erhaltenen Resultate eine erfreuliche Übereinstimmung aufweisen.

[1] *E. Müller* und *O. Friedberger*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2655 (1902); vgl. *F. P. Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Bd. 11. Aufl., Leipzig und Wien 1937. S. 571.

Sammelreferat.

Mikro-Halogenbestimmungen: Fluor und Chlor.

Von

F. Hernler und R. Pfeningberger.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 24. Mai 1938.)

Die Zusammenstellung der Literatur über die verschiedenen Methoden von Mikro-Halogenbestimmungen diente ursprünglich einem ganz anderen Zweck als dem, sie vielleicht einst für ein Sammelreferat zu verwerten, und es soll daher auch ganz bewußt die oft gebrauchte Redewendung unterlassen werden, daß etwa das Anschwellen der Zahl von Arbeiten auf diesem Gebiete oder auch die Tatsache, daß diese sich weit verstreut in der ganzen Literatur befinden, ein Sammelreferat darüber als ein wirkliches Bedürfnis erscheinen lassen; immerhin glaube ich aber, daß die darin enthaltene Arbeit, der große Aufwand von Zeit und auch Mühe, die Veröffentlichung dieser Literaturzusammenstellung in Form eines Sammelreferates rechtfertigen und dem einen oder anderen Mikrochemiker damit ein Dienst geleistet und auch kostbare Arbeitszeit erspart werden kann.

Den Grundstock zu dieser Zusammenstellung bildeten zunächst eigene Literaturaufzeichnungen, die dann an Hand des Chemischen Zentralblattes weitgehend ergänzt wurden und die Zeit bis 1936 umfassen. Dabei wurden aber bislang nicht alle einschlägigen Arbeiten berücksichtigt, sondern nur soweit eine Vollständigkeit angestrebt, als sie grundsätzlich Neues oder wesentliche Abänderungen und auch tatsächliche Verbesserungen enthalten. Es war dabei allerdings nicht immer möglich, eindeutig zu entscheiden, ob die eine oder andere Arbeit noch der Makro- oder schon der Mikroanalyse zuzuzählen sei, und so wurden gelegentlich auch Arbeiten, obwohl sie der ersteren angehören, berücksichtigt und aufgenommen, wenn sie für den Mikrochemiker von besonderem Interesse waren oder auch zur Bearbeitung kleiner Substanzmengen geeignet erschienen. Nicht berücksichtigt wurden aber mit nur wenigen Ausnahmen alle diejenigen Arbeiten, die schon in den einschlägigen Referaten [*A. Benedetti-Pichler*, Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924, Mikrochemie **4**, 51, 204ff. (1926); **5**, 30, 36 (1927); *G. Klein-R. Strebinger*, Fortschritte der Mikrochemie. Leipzig und Wien 1928. S. 246ff., 351ff.; ferner *F. Emich*, Mikrochemie **2**, 52, 193 (1924); **3**, 60, 92 (1925); derselbe, Chem.-Ztg. **1911**, **1913** u. **1915**; *Th. v. Fellenberg*, *M. Steiner* und *G. Lunde*, Sammelreferat: Das Jod, Mikrochemie **8**, 242, 263, 336 (1929)] enthalten sind. Dabei wurde auf eine kritische Stellungnahme zu den verschiedenen Methoden, wenigstens vorläufig, von vornherein verzichtet, die objektiv und

eindeutig zu führen doch erst nach experimenteller Durcharbeitung des ganzen Arbeitsgebietes hätte erfolgen können.

Die Stoffeinteilung wurde so vorgenommen, daß zunächst der Nachweis und die Bestimmung der einzelnen Halogene bzw. von deren Wasserstoffverbindungen und anschließend daran erst die Trennungsmethoden zur Besprechung gelangen; innerhalb der einzelnen Gruppen von quantitativen Bestimmungen wird dann die Reihenfolge: Gravimetrie, Volumetrie, Kolorimetrie, Nephelometrie und Spektroskopie möglichst eingehalten und die verschiedenen Untergruppen werden nicht nur chronologisch behandelt, sondern, soweit dies tunlich erscheint, auch im Hinblick auf das Untersuchungsmaterial gruppenmäßig zusammengefaßt.

Fluor.

Qualitative Nachweismethoden.

Zum qualitativen Nachweis von kleinen Fluormengen bzw. Fluoriden können in den meisten Fällen die bereits aus der Makroanalyse bekannten Reaktionen benützt werden. So findet man z. B. schon bei *N. C. Huysse*[1] den mikroskopischen Nachweis des Fluors mit Hilfe der charakteristischen Kristallfällungen von Na_2SiF_6 und $BaSiF_6$ angegeben und auch *P. D. C. Kley*[2] benützt diese beiden Verbindungen zur Erkennung von Fluoriden und gibt die Erfassungsgrenze mit 0,4 bzw. 0,15 γ an. Auch *F. Emich* empfiehlt in seinem Lehrbuch der Mikrochemie[3] diese beiden Reaktionen, wenn es sich darum handelt, kleine Mengen von Fluoriden nachzuweisen. *E. Poda*[4] verwendet ebenfalls das Na_2SiF_6, um in natürlichen Wässern Fluor zu erkennen (Empfindlichkeit 10 γ), eine Methode, die auch quantitativ ausgewertet werden kann, während *I.* und *R. Casares*[5] bei ihrer Schnellmethode zum Nachweis von Fluor in Mineralwässern die mikroskopische Beobachtung des eventuell gebildeten $BaSiF_6$ anwenden, wobei sie in der Weise verfahren, daß sie im Tiegel den Abdampfrückstand von 15 ccm Wasser bei Gegenwart von Silbersulfat und Glaspulver mit Schwefelsäure behandeln und das gebildete Siliciumfluorid auf einen Tropfen Bariumacetatlösung einwirken lassen, der sich auf der Unterseite eines aufgelegten Objektträgers befindet. Bei der mikrochemischen Analyse von Gläsern werden von *W. Geilmann*[6] zur Erkennung geringer Mengen von Fluor ebenfalls diese beiden Kristallfällungen herangezogen,

[1] *N. C. Huysse*, Atlas zum Gebrauch bei der mikrochemischen Analyse. Leiden 1900.

[2] *H. Behrens-P. D. C. Kley*, Mikrochemische Analyse. Leipzig und Hamburg 1915. S. 177.

[3] *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie. München 1926. S. 181. — Vgl. auch *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum. 2. Aufl., München 1931. S. 97.

[4] *E. Poda*, Ann. Chim. analyt. appl. **25**, 225 (1935); Chem. Ztrbl. **1935 II**, 3808.

[5] *I.* und *R. Casares*, Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **28**, 1159 (1930); Chem. Ztrbl. **1931 I**, 501.

[6] *W. Geilmann*, Glastechn. Ber. **9**, 274 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 485.

und zwar wird bis zu einem Gehalt von 1 bis 3 γ das Na_2SiF_6, wobei die Anwesenheit von SO_3 nicht störend wirkt, und für noch kleinere Mengen, von 0,5 bis 1 γ, das $BaSiF_6$ dazu verwendet.

Neben diesen beiden Kristallfällungen werden auch schon frühzeitig gelegentlich die Kalium-, dann aber auch die Rubidium- und Cäsiumsalze der Anionen TiF_6'', ZrF_6'', BF_4' oder auch die Ammoniumsalze der Reste AlF_6''' und FeF_6''' zum Nachweis teils der entsprechenden Metalle, teils aber auch des Fluorions herangezogen.

Auch die in der Makroanalyse so vielfach benützte Ätzprobe zum Nachweis der Fluorwasserstoffsäure bzw. der durch Säuren zersetzbaren Fluoride kann zum Mikronachweis ausgestaltet werden, wenn auch *F. Emich*[7] diese Reaktion nur bei Anwesenheit etwas größerer Fluoridmengen empfiehlt. Schon 1906 weisen *A. G. Woodmann* und *H. P. Talbot*[8] auf die Möglichkeit der Verwendung der Ätzprobe auch bei kleinen Mengen von Fluoriden hin, wobei die Fällung des Fluorions durch Bariumacetat in Gegenwart von Kaliumsulfat empfohlen wird, also bereits der Kunstgriff Anwendung findet, die geringen Mengen Bariumfluorid durch das gleichzeitige Ausfällen von Bariumsulfat mitzureißen. Mit dem abfiltrierten, getrockneten und veraschten Niederschlag wird dann im Platintiegel durch Zersetzung mit Schwefelsäure die Ätzprobe vorgenommen. Die Empfindlichkeit ist überraschend: 150 ccm einer Lösung von 1 Teil Kaliumfluorid in 10000000 Teilen Wasser ergeben noch eine deutliche Ätzung, wobei bei sorgfältiger Arbeit selbst bei weiterer fünffacher Verdünnung noch eine Ätzwirkung wahrgenommen werden kann. *L. Vandam*[9] benützt gleichfalls die Ätzprobe zum Nachweis von Fluor in Wein und auch *A. Kickton* und *W. Behncke*[10] arbeiten bei ihren Weinanalysen mit dieser Probe, die *J. Flamand*[11] gleichfalls zum Fluornachweis in Bier in Anwendung bringt. *E. Rupp*[12] bedient sich bei seinem vereinfachten Fluornachweis ebenfalls der Glasätzung und gleichzeitigen SiO_2-Abscheidung bei der Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser. Die Entwicklung wird in der üblichen Weise in einem Platintiegel vorgenommen, wobei die Zersetzung mit einem Wassertropfen bewirkt wird, der sich am Ende eines mit einem Gummi-

[7] *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum. München 1931, S. 97.

[8] *A. G. Woodmann* und *H. P. Talbot*, Journ. Amer. chem. Soc. **28**, 1437 (1906); Chem. Ztrbl. **1906 II**, 1736.

[9] *L. Vandam*, Ann. Falsifications **2**, 160 (1909); Chem. Ztrbl. **1909 II**, 1269.

[10] *A. Kickton* und *W. Behncke*, Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **20**, 193 (1910); Chem. Ztrbl. **1910 II**, 1152.

[11] *J. Flamand*, Bull. Soc. chim. Belg. **22**, 451 (1908); Chem. Ztrbl. **1909 I**, 466.

[12] *E. Rupp*, Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **22**, 496 (1912); Chem. Ztrbl. **1912 I**, 93.

stopfen in den Tiegel eingesetzten Glasstabes befindet. Vgl. auch zur Methodik des Fluornachweises in Nahrungs- und Genußmitteln *A. Satori*.[13]

W. Böttger,[14] der zum mikrochemischen Nachweis von Fluor die Überführung in Na_2SiF_6 angibt, weist bezüglich der Ausführung der Ätzprobe auf *W. Partridge*[15] hin, der den Kunstgriff benützt, daß die mit Schwefelsäure versetzte Probe mit einem leicht schmelzenden Fett überschichtet wird und auf diese Weise auch bei Anwesenheit von nur kleinen Mengen Fluorwasserstoffsäure nach dem Reinigen der Proberöhre an der Grenzlinie Flüssigkeit-Fett eine Ätzung beobachtet werden kann. Eine andere Art der Ätzprobe gibt dann *Et. Olivier*[16] bei seinen Bestimmungen von kleinen Mengen Fluor, besonders in Blenden und anderen Erzen, an, die darauf beruht, daß aus der Untersuchungsprobe das Fluor in Form von Siliciumfluorid ausgetrieben wird. Bei dessen Umsetzung mit einem auf der Unterseite eines Deckglases befindlichen Wassertropfen erfolgt dann nicht nur Kieselsäureabscheidung, an der bereits die Anwesenheit des Fluors erkannt werden kann, sondern es ruft auch die vorübergehend auftretende Fluorwasserstoffsäure längs des Tropfenumfanges eine Ätzwirkung hervor, an deren Stärke sowohl wie auch an der des entstandenen Kieselsäureringes (durch Vergleich mit den aus Testproben erhaltenen) eine annähernd quantitative Schätzung und Bestimmung des Fluorgehaltes möglich ist, gleichgültig ob die Probe mit Erzen, Industrie- oder chemischen Erzeugnissen oder auch organischen Stoffen vorgenommen wird. Auch *H. Lührig*[17] bedient sich der Ätzmethode zum Nachweis von fluorhaltigen Konservierungsmitteln in Nahrungs- und Genußmitteln, wobei er das Fluor mit Lanthanacetat zur Abscheidung bringt und daraus die Fluorwasserstoffsäure in einem geeigneten Apparat mit Schwefelsäure entwickelt und auf Glas einwirken läßt. Dabei bezeichnet er bei Anwendung bestimmter Mengen Untersuchungsmaterial bei einer direkt sichtbaren Ätzung den Fluorgehalt als positiv, hingegen als negativ, wenn die Ätzung erst durch Anhauchen sichtbar gemacht werden muß. Auch zum Nachweis von Fluor in Schwefelsäure und Oleum wird von *H. Spielhaczek*[18] die Ätzmethode verwendet. Zur Bestimmung von Spuren von

---

[13] *A. Satori*, Chem.-Ztg. **36**, 229 (1912); Chem. Ztrbl. **1912 I**, 1144.

[14] *W. Böttger*, Qualitative Analyse. Leipzig 1925. S. 324.

[15] *W. Partridge*, Analyst **44**, 234 (1919); Chem. Ztrbl. **1919 IV**, 989.

[16] *Et. Olivier*, Bull. Fédérat. Ind. chim. Belg. **1922** (1. Oktober). Vieille-Montagne; Chem. Ztrbl. **1923 II**, 378; s. auch ausführl. Ref. in Ztschr. analyt. Chem. **62**, 293 (1923).

[17] *H. Lührig*, Pharmaz. Zentralhalle **67**, 465, 513, 531 (1926); Chem. Ztrbl. **1926 II**, 2127, 2241; vgl. auch Chem.-Ztg. **50**, 593 (1926); Chem. Ztrbl. **1926 II**, 1675.

[18] *H. Spielhaczek*, Ztschr. analyt. Chem. **100**, 184 (1935); Chem. Ztrbl. **1935 I**, 3449.

Fluor beschreibt *R. E. Essery*[19] einen Apparat, der aus einer aus Blei gefertigten Proberöhre besteht, die durch ein mit Paraffin überzogenes Glasblättchen dicht verschlossen und beliebig lange Zeit bei 37° sich selbst überlassen werden kann. Dabei können 2 mg Fluor in 100 g Substanz noch deutlich an der Ätzung erkannt werden, wenn die Glasplatte im reflektierten Licht mit einer kräftigen Linse beobachtet wird. Der gleichen Methode bedient sich zum Fluornachweis auch *B. Fetkenheuer*[20] und macht sich zur Sichtbarmachung geringster Ätzungen den Kunstgriff zunutze, daß sich beim Erhitzen der Probe mit Sand und Schwefelsäure die Oberflächenspannung des Glases durch die entstehende Fluorwasserstoffsäure so ändert, daß die Schwefelsäure beim Umschütteln nicht mehr glatt abläuft, sondern zu Tropfen zusammengeballt ähnlich wie Wasser an einer mit Öl benetzten Fläche abfließt, eine Erscheinung, die noch bei 0,01% Fluor innerhalb einer Minute nachweisbar ist. Diese Änderung der Oberflächenspannung dient auch *S. Kühnel Hagen*[21] zum Nachweis kleiner Fluormengen, wozu er in einer engen Proberöhre zunächst einmal wenige Kriställchen von Kaliumbichromat in etwa 1 ccm heißer konz. Schwefelsäure vollständig löst, zum Entfetten die ganze Wandung damit befeuchtet und die Säuremischung gleichmäßig abfließen läßt. Nach Zusatz geringster Probemengen und Aufkochen der Probe bildet sich eine deutliche „Kondensationsgrenze" der Schwefelsäure, wobei sich bei Anwesenheit von Fluorid oberhalb dieser Grenze größere oder kleinere Flecken zeigen, von denen sich die dünne Säurehaut zurückzieht (Empfindlichkeit 0,5 γ Fluor, bei Gegenwart von Eisen- und Molybdänverbindungen 1 γ im Tropfen und bei Gegenwart starker Komplexbildner wie SO_3'' oder BO_2' 5 γ). Auch Kieselfluorwasserstoffsäure gibt bei einer Empfindlichkeit von 1 γ Fluor im Tropfen diese Erscheinung. *A. Brüning* und *H. Quast*[22] weisen das Fluor in der chemisch-toxologischen Analyse ebenfalls mit der Ätzmethode nach und zerstören zu diesem Zwecke die organische Substanz so, daß sie das zerkleinerte Material mit Kalkmilch und Kupfersulfatlösung durchmischen, zur Trockene verdampfen und vorsichtig veraschen. In der Asche wird dann im Platintiegel nach Zusatz von konz. Schwefelsäure die Ätzprobe durchgeführt. Die Beobachtung geschieht gegen eine Grenzlinie hell-dunkel oder besser noch mit einer binokularen Lupe im reflektierten Licht, wobei wiederum geringste Ätzungen durch Anhauchen sichtbar gemacht werden können.

[19] *R. E. Essery*, Analyst **56**, 28 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 I**, 1793.

[20] *B. Fetkenheuer*, Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern **I**, 177 (1921); Chem. Ztrbl. **1922 IV**, 7; vgl. auch *O. Thimrod* und *W. Bockmüller*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 521, Anm. (1931).

[21] *S. Kühnel Hagen*, Mikrochemie **15**, 313 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 II**, 3530.

[22] *A. Brüning* und *H. Quast*, Angew. Chem. **44**, 656 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 2189.

Die sogenannte Wassertropfenmethode, die bekanntlich in der Makroanalyse gelegentlich eine bedeutendere Rolle spielt und die darauf beruht, daß aus der Untersuchungsprobe das Fluor in Form von Siliciumfluorid ausgetrieben und mit Wasser zu Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure umgesetzt wird, kann auch zum Nachweis kleiner Fluormengen herangezogen werden, wie aus dem Vorstehenden bereits hervorgeht und oben bei *Et. Olivier* (s. Fußnote 16, S. 270) schon näher angegeben worden ist. Diese hydrolytische Spaltung des Siliciumfluorids kann auch in der Weise zum Nachweis kleiner Fluormengen ausgewertet werden, daß man die Bildung und Zersetzung in einem entsprechend kleinen Bleitiegel ausführt und die gebildete Kieselsäure auf angefeuchtetem schwarzen Filtrierpapier, das in den durchlochten Tiegeldeckel eingelegt wird, sichtbar macht. Die gleiche Reaktion benützen auch *F. Feigl* und *P. Krumholz*[23] bei ihrem Fluornachweis, zu dem sie einen eigenen Apparat angeben, in dem sie die mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Fluorwasserstoffsäure mit Kieselsäure (Quarzsand) zu Siliciumfluorid umsetzen, mit Wasser hydrolysieren und die entstandene Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure mit Hilfe der von ihnen ausgearbeiteten Molybdän-Benzidin-Methode[24] nachweisen und erkennen, eine Reaktion, die auch als Tüpfelreaktion ausgeführt werden kann. *P. Reckendorfer*[25] benützt diese Methode, um in Pflanzen und Bodenproben das Fluor nachzuweisen, wozu die Substanz zu Pastillen geformt und in einem kleinen Platinnapf in der kalorimetrischen Bombe bei einem Sauerstoffdruck von 25 atü verascht wird. Auch *I. Casares Gil*[26] bedient sich zum Nachweis von Fluor in Mineralwässern der Wassertropfenmethode, während er kleine Fluormengen mit Bariumchlorid mikroskopisch identifiziert, wobei die Anreicherung des Fluors durch Eindampfen von 500 ccm Mineralwasser mit etwas Bariumchlorid und Glaspulver empfohlen wird. *P. Balavoine*[27] benützt ebenfalls die Wassertropfenmethode zum Nachweis von Fluoriden in Wein, fällt dabei das Fluor mit Bariumacetat und führt mit der Asche des Niederschlages die Probe durch, wobei noch 1 mg Fluor in 100 ccm Wein erkannt werden können.

Die sonst in der Makroanalyse gelegentlich auch verwendeten Fällungsreaktionen mit Calciumchlorid, Bariumchlorid oder auch Eisenchlorid scheinen in der Mikroanalyse wohl wegen der zu großen Löslichkeit der

[23] *F. Feigl* und *P. Krumholz*, Mikrochemie, *Pregl*-Festschrift, 83 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 1181.

[24] *F. Feigl* und *P. Krumholz*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1138 (1929); Chem. Ztrbl. **1929 II**, 72; vgl. auch Fußnote 23.

[25] *P. Reckendorfer*, Mikrochemie **9**, 126 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 2202.

[26] *I. Casares Gil*, Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **27**, Techn. Teil 141 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 105.

[27] *P. Balavoine*, Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **24**, 180 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 1102.

entsprechenden Fluorsalze nur selten verwendet zu werden. Immerhin gebrauchen *A. Gautier* und *P. Clausmann*[28] zum Nachweis und zur Bestimmung sehr kleiner Fluormengen in Mineralien, Wässern und Geweben das Bariumfluorid, das nicht nur wegen seiner geringeren Löslichkeit zweckmäßiger ist als das Calciumfluorid, sondern auch deshalb, weil alle unlöslichen Bariumsalze, besonders das Bariumsulfat, beim Ausfällen das Bariumfluorid mitreißen, so daß damit noch sehr geringe Mengen von Fluor (1 bis 0,25 mg/l) zur Abscheidung gebracht werden können. Die Fällung wird dann in einem besonders gebauten Goldtiegel (Abb. auch: Chem. Ztrbl. **1912 II**, 867) in Flußsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure zerlegt und nach Absorption mit Kalilauge und Abscheidung der Kieselsäure in mehr oder weniger reines Bariumfluorid übergeführt. Bei größeren Mengen von Fluor (nicht mehr als 3 mg) wird dann das Bariumfluorid in einem dem Goldtiegel gleichgebauten Platintiegel zersetzt, durch die Einwirkung auf Flintglas in Bleifluorid übergeführt, dieses in Kaliumchlorat gelöst, nach Zusatz von Gelatine mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das gebildete Bleisulfid kolorimetriert. Zum Nachweis kleinster Fluorspuren wird der abgeschiedene, kieselsäurefreie Barytniederschlag im kleinen Platintiegel zersetzt und die Anwesenheit von Fluor an der Ätzwirkung erkannt, wobei noch Mengen von 50 bis 1 γ Fluor nachgewiesen werden können. In gleicher Weise sind auch durch Schwefelsäure zersetzbare Fluorminerale analysierbar, während bei pflanzlichen und tierischen Organen nach Zusatz von 1 bis 1,5% gelöschtem Kalk eine Veraschung im Muffelofen bei einer Temperatur von 550 bis 600° unter Verwendung eines Nickel- oder Porzellantiegels vorausgehen muß.

N. K. Smit[29] ändert das *Greeff*sche Verfahren[30] zur Bestimmung von Fluoriden ab und benützt zum qualitativen Nachweis geringer Fluoridmengen das rasche Verschwinden der Ferrirhodanidfarbe, die er nach Zusatz von etwas Natriumrhodanid und tropfenweiser Zugabe von Eisenchlorid zur neutralen Untersuchungslösung erhält. Unlösliche Fluoride werden dabei in der Weise untersucht, daß sie nach Zugabe von etwas Rhodanid und einiger Tropfen einer Eisenchloridlösung im Mörser verrieben werden. *L. Kuhlberg*[31] berichtet über eine Eigenschaft des Fluorions und eine neue Methode seines qualitativen Nachweises, die

[28] *A. Gautier* und *P. Clausmann*, Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 1469, 1670, 1753 (1912); Chem. Ztrbl. **1912 II**, 280, 867, 868; Bull. Soc. chim. France (4), **11**, 872 (1912); Chem. Ztrbl. **1912 II**, 1697; vgl. auch *Ch. Blarez*, Ann. Falsifications **7**, 65 (1914); Chem. Ztrbl. **1914 I**, 1458.

[29] *N. K. Smit*, Chem. Trade Journ. **71**, 325 (1922); Chem. Ztrbl. **1922 IV**, 1158.

[30] *A. Greeff*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2511 (1913); Chem. Ztrbl. **1913 II**, 1516.

[31] *L. Kuhlberg*, Chem. Journ., Ser. A, Journ. allg. Chem. **4** (66), 1440 (1934); Chem. Ztrbl. **1936 II**, 2179.

darauf beruht, daß das Fluorion eine Berlinerblaulösung intensiver zu färben oder die getrocknete Ausfällung von Berlinerblau in Blau überzuführen imstande ist. Die Ausführung der Reaktion geschieht dabei so, daß zunächst die Untersuchungslösung (0,2 ccm) zur Entfernung flüchtiger oder oxydierbarer Anionen mit verdünnter Salpetersäure erwärmt wird. Nach erfolgter Neutralisation mit Kalilauge und Zusatz von Methylorange wird mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit der so erhaltenen Lösung auf Filtrierpapier getüpfelt, auf dem in geeigneter Weise aus Eisenammoniumalaun, Ammonrhodanid und gelbem Blutlaugensalz unter Trocknen über der Spiritusflamme ein graugrüner Berlinerblaufleck erzeugt worden ist: das Auftreten von Blaufärbung zeigt die Anwesenheit von Fluorion an. Lösungen ganz unbekannter Zusammensetzung oder solche, die $C_2H_2O_4$, $C_4H_6O_4$, CrO_4'', Cr_2O_7'' und $Fe(CN)_6'''$ enthalten, müssen mit Silbernitrat vorbehandelt werden. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt $3{,}3 \cdot 10^{-8}$ in Mikrotropfen (Grenzkonzentration 1 : 50000) bei einer Analysendauer von 5 Minuten.

Eine sehr empfindliche Fällungsreaktion mit Lanthanacetat wurde dann von *R. J. Meyer* und *W. Schulz*[32] angegeben, die auch noch dann anwendbar ist, wenn es sich um so geringe Fluormengen handelt, daß die Thoriumacetatmethode nach *F. Pisany*[33] versagt. *H. Ulex*[34] weist darauf hin, daß zum Nachweis des Fluors in Nahrungs- und Genußmitteln zum Zwecke der Erkennung von Konservierungsmitteln die Lanthanmethode zu empfindlich ist, da damit z. B. schon durch den Fluorgehalt des Eigelbes ein starker Niederschlag erhalten wird. *J. Fischer*[35] macht darauf aufmerksam, daß sich das große Absorptionsvermögen des Lanthanfluorids so störend bemerkbar macht, daß es zur quantitativen Bestimmung nicht herangezogen werden kann, eine Eigenschaft, die aber für den qualitativen Nachweis von Fluor sehr vorteilhaft ist, der in der Weise zur Ausführung kommt, daß die essigsaure Probelösung mit Natriumacetat, Eosinlösung und essigsaurer Lanthanacetatlösung versetzt, aufgekocht, gekühlt und das rotgefärbte Lanthanfluorid zentrifugiert wird. Als Erfassungsgrenze werden 2 γ angegeben. Störend wirken auf diesen Nachweis die Anionen: PO_4''', C_2O_4'', MoO_4'' und SO_3''. *H. Lührig* (s. Fußnote 17, S. 270) weist dann aber der Lanthanacetatmethode eine wesentliche Überlegenheit und eine universelle Anwendungsmöglichkeit in der Nahrungsmittelchemie infolge ihrer großen Empfindlichkeit, Schnelligkeit und Einfachheit in der Ausführung

---

[32] *R. J. Meyer* und *W. Schulz*, Angew. Chem. **38**, 203 (1925); Chem. Ztrbl. **1925 I**, 2324.

[33] *F. Pisany*, Compt. rend. Acad. Sciences **162**, 791 (1916); Chem. Ztrbl. **1916 II**, 425.

[34] *H. Ulex*, Chem.-Ztg. **49**, 845 (1925); Chem. Ztrbl. **1926 I**, 525.

[35] *J. Fischer*, Ztschr. analyt. Chem. **104**, 344 (1936); Chem. Ztrbl. **1936 II**, 510.

zu. Zum Fluornachweis in organischen Verbindungen mit Hilfe des Lanthanfluorids führt *G. Cadenbach*[36] eine Lampenmethode an, bei der die organische Substanz im Wasserstoffstrom vergast, bzw. zersetzt wird, worauf die Verbrennung des Wasserstoff-Dampfgemenges unter einem Trichter erfolgt. Mittels einer Wasserstrahlpumpe werden die Verbrennungsprodukte durch eine Lanthanacetatlösung geleitet und an der Abscheidung von Lanthanfluorid der Fluorgehalt der Probe erkannt. Die Methode ist auch, allerdings nur für Makromengen, quantitativ auswertbar.

Von *I. H. de Boer*[37] wurde eine Farbenreaktion auf Zirkon und Fluor angegeben, deren Anwendung für den Fluornachweis darauf beruht, daß durch Fluorionen die Zersetzung des Zirkon-Alizarinkomplexes sehr stark beschleunigt wird: 2 ccm einer 1%igen Zirkonlösung + 5 ccm einer 0,3%igen Alizarinsulfosäurelösung + 60 ccm konz. Salzsäure werden noch durch 1 γ F' in 1 ccm gelb gefärbt; bei Anwendung von 120 ccm konz. Salzsäure tritt eine Verzehnfachung der Empfindlichkeit ein. Mit dieser Reaktion kann übrigens eine volumetrische Zirkonbestimmung durch Titration mit Natriumfluorid durchgeführt werden. *F. Pavelka*[38] hat diese Reaktion zu einer Tüpfelreaktion ausgearbeitet, wobei er allerdings an Stelle des alizarinsulfosauren Natriums freies Alizarin zur Herstellung des Zirkonalizarintüpfelpapiers verwendet. Die Tüpfelreaktion wird bei reinen Fluoridlösungen bei Gegenwart von 50%iger Essigsäure ausgeführt und dabei bei Anwesenheit von 10 γ Fluor sofort eine Gelbfärbung erhalten, während bei Vorhandensein von weniger Fluor die Reaktion durch Erwärmen im Dampfstrom beschleunigt werden muß. Der störende Einfluß von SO_4'', C_2O_4'' und PO_4''' kann bei dem ersten durch Bindung als Benzidinsulfat, bei der Oxalsäure durch Zerstören durch Abglühen ausgeschaltet werden. Der Aufschluß von Flußspat mit Schwefelsäure wird durch Anwendung von verdünnter Salzsäure bei Gegenwart von Borsäure umgangen. Die Entbindung des Fluors als Siliciumfluorid kann ebenfalls zur Ausführung dieser Reaktion verwendet werden, wenn feuchtes Zirkonalizarinpapier benützt wird, wobei dann dieser Nachweis auch bei Anwesenheit von SO_4'', C_2O_4'' und PO_4''' ohne weiteres möglich ist. Auch *I. P. Alimarin*[39] bedient sich zur qualitativen Bestimmung geringer Fluormengen in Silikatmineralien und Gesteinen der Zirkonalizarinmethode, die er sowohl als Tüpfelreaktion wie auch in Lösung ausführt. Zur Herstellung der Reagenslösung wird Zirkonnitrat in Wasser

[36] *G. Cadenbach*, Angew. Chem. **46**, 130 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 2726.

[37] *I. H. de Boer*, Chem. Weekbl. **21**, 404 (1924); Chem. Ztrbl. **1925 I**, 133; vgl. auch Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 1071 (1925); Chem. Ztrbl. **1926 I**, 1601.

[38] *F. Pavelka*, Mikrochemie **6**, 149 (1928); Chem. Ztrbl. **1929 I**, 776; vgl. auch Mikrochemie **4**, 199 (1926); Chem. Ztrbl. **1926 II**, 3066.

[39] *I. P. Alimarin*, Ztschr. analyt. Chem. **81**, 8 (1930); Chem. Ztrbl. **1930 II**, 1886; vgl. auch Mikrochemie **9**, 92 (1931).

und Alizarinrot in Alkohol verwendet. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist bei der Tüpfelprobe 50 γ F/ccm, bei der Ausführung in Lösung 20 γ F/ccm. Der Aufschluß der Untersuchungsproben erfolgt durch Erhitzen mit Borsäureanhydrid, wobei das Fluor in Form von Borfluorid ausgetrieben und nach Auflösen in Wasser als Borfluorwasserstoff mit dem *Boer*schen Reagens nachgewiesen wird. Über die apparativen Einzelheiten sehe man das Original nach. *H. Leitmeier* und *F. Feigl*[40] geben ebenfalls zum Nachweis von Fluor in Mineralien und Gesteinen die Alizarinmethode an, wobei die fein gepulverte Substanz mit einigen Tropfen salzsaurer Reagenslösung behandelt wird und bei Gegenwart von Fluor die rotviolette Färbung des Tropfens sofort in Honiggelb umschlägt. Silikate müssen vorher mit Kaliumnatriumcarbonat am Platindraht aufgeschmolzen werden. *I. Stone*[41] führt gleichfalls den Nachweis von Fluoriden mit dem Zirkonlack des Alizarins aus, wobei er dem freien Alizarin gegenüber der Sulfosäure den Vorzug gibt. 300 γ F/2,5 ccm bewirken nach ihm einen augenblicklichen Farbenumschlag, während er bei 150 γ nach 5 Sekunden und bei 30 γ nach 15 Sekunden eintritt. Bei Abwesenheit von SO_4'', PO_4''' und C_2O_4'' können noch 1,5 γ F in 5 ccm in 5 Minuten nachgewiesen werden. Die Reaktion ist auch auf komplexgebundenes Fluor anwendbar; freies Halogen muß vor dem Ansäuern durch Natriumsulfitzusatz unschädlich gemacht werden. Auch Zirkonalizarinlack-Reagenspapier ist dazu verwendbar, wobei 300 γ F/ccm in 10 Sekunden noch erkannt werden können. In seinen Beiträgen zur mikrochemischen Analyse von Gläsern führt *W. Geilmann* (s. Fußnote 6, S. 268) zum Fluornachweis diese Methode an. Als neues Reagens auf Fluoride bezeichnet neuerlich *E. Koone*[42] den Zirkonalizarinlack, den er in der Weise herstellt, daß er durch Zusammengießen der alkoholischen Lösung von Alizarin und Zirkonchlorid das Zirkonalizarinat abscheidet, abfiltriert, mit wenig Alkohol versetzt und mit Wasser verdünnt. 30 bis 300 γ Fluor rufen innerhalb von 5 Sekunden den Farbenumschlag von Rot in Gelb hervor. Länger soll die Reaktion nicht dauern, da Sulfate, Oxalate und Phosphate in höherer Konzentration die Farbe beeinflussen können. Der störende Einfluß von freiwerdenden Halogenen kann durch Natriumsulfitzusatz vor dem Ansäuern hintangehalten werden. *E. Baroni*[43] benützt das gleiche Reagens zum Nachweis von Fluor im Kolbenglas, das

[40] *H. Leitmeier* und *F. Feigl*, Mineral. petrograph. Mitt., Abt. B d. Ztschr. Krystallogr. Mineral. (N. F.) **40**, 6 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 2128; vgl. auch Mikrochemie 8, 13 (1929).

[41] *I. Stone*, Journ. chem. Education 8, 347 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 I**, 2367.

[42] *E. Koone*, Chemist-Analyst **20**, Nr. 4, 14 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 2186.

[43] *E. Baroni*, Giorn. Farmac. Chim. **82**, 277 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 3166.

gelegentlich in zu Injektionen bestimmten Gelatinelösungen Trübungen und Niederschläge hervorruft, und führt den Nachweis in der Weise durch, daß er die zu prüfenden Gefäße, mit verdünnter Bariumchloridlösung gefüllt, im Autoklaven bei 134° behandelt, die erhaltenen Lösungen abdampft, die Rückstände mit salzsaurem Alizarinreagens versetzt und am Farbenumschlag von Rosa in Gelb die Anwesenheit von Fluor erkennt. Auch *I. M. Korenman*[44] gibt in seiner Arbeit über den Nachweis und die Bestimmung von Fluoriden an, daß er zum Erkennen von Fluor in der Luft einer Superphosphatfabrik mit verdünnter Salzsäure befeuchtetes Zirkonalizarinpapier verwendet. *I. M. Kolthoff* und *M. E. Stansby*[45] benützen für einen Nachweis und zur Bestimmung kleiner Mengen Fluor das Verfahren von *J. H. de Boer* und *J. Basart*,[46] indem sie das Fluor als Siliciumfluorid in eine Vorlage destillieren, in der sich 1 ccm einer Zirkonpurpurinlösung befindet. Die Erfassungsgrenze beträgt 5 γ bei 40 Minuten langem Erhitzen. Dadurch wird der schädliche Einfluß von PO_4''', Br', Cl', SO_4'', SO_3'', S'', Acetat, Oxalat und Kationen ausgeschaltet. NO_3' und NO_2' werden durch Salicylsäurezusatz, ClO_3', BrO_3', Cr_2O_7'' und andere stark oxydierende Stoffe durch Natriumbisulfit, J' durch Silbersulfat und Tartrat durch Ferrisulfatzusatz unschädlich gemacht.

Eine andere Tüpfelreaktion zum Nachweis von Fluor stammt von *F. Feigl* und *E. Rajmann*[47] und beruht gleichfalls darauf, daß das Fluor mit Komplexsalzen des Zirkons das farblose ZrF_6''-Ion bildet und den Rest des Komplexsalzes in Freiheit setzt. Als Zirkonsalz wird dabei das braungefärbte Zirkonazoarsinat verwendet, das bei Anwesenheit einer sauren Fluoridlösung rotgefärbte Azophenylarsinsäure zurückläßt. Die Ausführung der Reaktion, die 80mal empfindlicher als die Zirkonalizarinprobe ist (Erfassungsgrenze: 0,25 γ F; Grenzkonzentration: 1 : 200000), wird durch Tüpfeln auf Zirkonazoarsinatpapier ausgeführt, wobei die störenden Einflüsse fremder Stoffe, die die gleichen wie bei der Zirkonalizarinmethode sind, wieder in der Weise ausgeschaltet werden können, daß zunächst in dem schon früher erwähnten Zersetzungsapparat (s. Fußnote 23, S. 272) das Fluor über das Siliciumfluorid in Siliciumfluorwasserstoffsäure übergeführt und damit die Tüpfelprobe vorgenommen wird.

In diesem Zusammenhang ist auch die von *F. Feigl* und *P. Krumholz* bereits oben (s. Fußnote 24, S. 272) kurz erwähnte Benzidin-Molybdat-Methode anzuführen, bei der ebenfalls im erwähnten Apparat das Fluor

[44] *I. M. Korenman*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **216**, 33 (1933); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 1082.

[45] *I. M. Kolthoff* und *M. E. Stansby*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **6**, 118 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 II**, 97.

[46] *J. H. de Boer* und *J. Basart*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **152**, 213 (1926); Chem. Ztrbl. **1926 I**, 3562.

[47] *F. Feigl* und *E. Rajmann*, Mikrochemie **12**, 133 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 974; vgl. auch Fußnote 39.

als Siliciumfluorid ausgetrieben und mit Wasser verseift wird, worauf dann im Mikrotiegel die gebildete Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure nach Zusatz von Ammonmolybdat, Benzidin und Natriumacetat an der auftretenden Blaufärbung erkannt wird. Mit derselben Reaktion, die auch von *W. Geilmann* (s. Fußnote 6, S. 268) bei der mikrochemischen Analyse von Gläsern verwendet wird, weist auch *P. Reckendorfer*[48] ganz geringe Mengen von Fluor in Pflanzen mit Sicherheit nach.

Auch das Brasilin, der rötlichgelbe Farbstoff, der im wäßrigen Auszug von Fernambukholz enthalten ist, kann zum Nachweis der Flußsäure, sowie auch von Siliciumfluorid benützt werden, und schlägt dabei in Zitronengelb um [vgl. dazu auch: *E. Einecke*, Fünfzig Jahre Chemie des Fluors, Angew. Chem., **50**, 862 (1937)]. Diese von *Berzelius* stammende, von *C. R. Fresenius*[49] genau beschriebene Reaktion wird in der Weise zur Ausführung gebracht, daß die feingeriebene Substanz zunächst mit gepulvertem und auf Kohle getrocknetem Natriumammoniumphosphat gemengt und auf einen Kanal von dünnem Platinblech gebracht wird, das mit dem nichtbeschickten Teil in ein Glasrohr eingeschoben ist. Nun wird eine Lötrohrflamme so auf die Probe gerichtet, daß die Verbrennungsprodukte in die Glasröhre streichen. Fluoride liefern dabei ein Fluorwasserstoffgas, das mit der sauren Luft ausströmt und bei Berührung mit feuchtem Fernambukpapier dieses gelb färbt. Bei fluorhaltigen Silikaten entsteht dabei SiF_4, welches ein in die Glasröhre eingeschobenes Fernambukpapier ebenfalls gelb färbt.[50]

J. D. Goldenberg[51] benützt zum Nachweis von Fluorwasserstoff in der Luft die Methode von *G. Steiger*,[52] die auf der Entfärbung einer gelben Titanlösung in Wasserstoffsuperoxyd durch HF beruht. Vorhandene, flüchtige Phosphorverbindungen werden dabei vorerst mit Silbernitrat aus der Luft entfernt.

Einen spektroskopischen Nachweis von Fluor erwähnt *C. Auer v. Welsbach*,[53] erkenntlich durch einige charakteristische Banden im Rot und Orange, wodurch selbst die kleinsten Spuren von Fluor nachgewiesen werden können. *J. Papish, L. E. Hoag* und *W. E. Snee*[53a] führen den spektro-

[48] *P. Reckendorfer*, Fortschr. d. Landwirtsch. **5**, 481 (1930); Chem. Ztrbl. **1930 II**, 1582.

[49] *C. R. Fresenius*, Qualitative Analyse. Braunschweig 1919. S. 385.

[50] Zitiert aus *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl., Leipzig 1935. S. 288.

[51] *J. D. Goldenberg*, Chem. S., Ser. B, Journ. angew. Chem. **5**, 1088 (1932); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 1897.

[52] *G. Steiger*, Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 219 (1908); Chem. Ztrbl. **1908 I**, 1421.

[53] *C. Auer v. Welsbach*, Monatsh. Chem. **31**, 1183, Anm. 1 (1910); Chem. Ztrbl. **1911 I**, 631, 795.

[53a] *J. Papish, L. E. Hoag* und *W. E. Snee*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **2**, 263 (1930); Chem. Ztrbl. **1930 II**, 1886.

skopischen Nachweis von Fluor so aus, daß ein Gemisch eines fluorabgebenden Stoffes mit einem Calciumsalz in den Lichtbogen gebracht und das Spektrum auf Calciumfluoridbanden geprüft wird. Am beständigsten ist das Band bei $\lambda = 5291$ Å sichtbar, wenn sich wenigstens 0,01 mg Fluor in der wirksamen Zone befindet, doch sind praktisch kleinere Mengen als 0,2 mg schwer erkennbar. In diesen Fällen wird das Fluor dann zweckmäßig durch Destillation als Fluorwasserstoff und Auffangen in Kalkwasser konzentriert.

Zum Aufschluß schwer zersetzbarer Fluoride gibt bereits *P. D. C. Kley* (a. a. O.) das Aufschmelzen mit Natriumcarbonat an und es dürfte sich dazu wohl auch der in der Makroanalyse übliche Aufschluß mit Natriumsuperoxyd unter Sodazusatz sicherlich bewähren. *H. Leitmeier* und *F. Feigl* (s. Fußnote 40, S. 276) schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat, während *I. P. Almarin* (s. Fußnote 39, S. 275) die Probe mit Borsäureanhydrid vermischt, in einem schwer schmelzbaren Glas erhitzt und das Fluor als Borfluorid austreibt, das sich in dem im kühleren Teil des Rohres kondensierenden Wasser zu Borfluorwasserstoffsäure auflöst und mit dem *Boer*schen Reagens nachgewiesen wird. *W. Geilmann* (s. Fußnote 6, S. 268) benützt zum Fluornachweis in Gläsern gelegentlich ebenfalls die Borsäureschmelze und läßt das gebildete Borfluorid direkt auf Zirkonalizarinpapier einwirken oder schließt durch Ätzkalischmelze auf. Diese verschiedenen Aufschlußverfahren können je nach der Menge der Probe entweder im kleinen Tiegel oder auch am Platindraht ausgeführt werden. *A. Gautier* und *P. Clausmann* (s. Fußnote 28, S. 273) schmelzen schwer aufschließbare Mineralien mit der sechsfachen Menge Alkalicarbonat und der zweifachen Menge Kieselsäure im Platintiegel, nehmen dann mit siedendem Wasser auf, entfernen nach dem Filtrieren das Silicium mit Ammoncarbonat und prüfen nach erfolgter Konzentration auf Fluor.

Pflanzliche und tierische Organismen werden nach dem Trocknen mit 1 bis 1,5% gelöschtem Kalk vermengt, im Muffelofen bei 550 bis 600° unter Verwendung eines Nickel- oder Porzellantiegels verascht und dann in der Asche auf Fluor geprüft. *H. Lührig* (s. Fußnote 17, S. 270) verwendet zum Veraschen organischer Substanzen Kalkmilch, die er den Proben zusetzt. Diese werden dann nach dem Abdampfen bei höherer Temperatur verascht. Auch durch Schmelzen der organischen Substanz mit Ätznatron und Salpeter im Nickeltiegel kann der Aufschluß vollzogen werden. Mit dem aus der Makroanalyse bekannten Aufschluß durch Erhitzen mit Kalium- oder Natriummetall kann organisch gebundenes Fluor ebenfalls sicher in Alkalifluorid übergeführt und mit einer geeigneten Reaktion erkannt werden.

Quantitative Bestimmungsmethoden.

Die gasvolumetrische Bestimmung von elementarem Fluor, wie sie etwa für Makromengen *W. T. Miller* und *L. A. Bigelow*[53b] in ihrer Untersuchung über die Herstellung und quantitative Bestimmung von freiem Fluor beschreiben, wobei das Fluor in der Gasbürette durch Schütteln mit Quecksilber absorbiert wird, dürfte für Mikromengen kaum in Frage kommen.

Ebenso scheinen in der mikrochemischen Literatur nicht die gasanalytischen Bestimmungen dieses Elementes auf, wie sie der Methode von *W. Hempel* und *O. W. F. Oettel*[54] oder der von *W. Hempel* und *W. Scheffler*[55] entsprechen würden, die bekanntlich darauf beruhen, daß aus den Fluoriden das Fluor bei Gegenwart von Kieselsäure (Quarz) als Siliciumfluorid ausgetrieben, in der Gasbürette aufgefangen und in der Weise bestimmt wird, daß man seine Menge aus der Differenz des Gasvolumens nach der Absorption mit Kalilauge ermittelt. [Vgl. dazu auch die Makrobestimmungen nach : *J. Casares*, Über die Bestimmung des Fluors als Siliciumfluorid. Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **27**, Techn. Teil, 290 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 559, und *D. S. Reynolds* und *K. D. Jacob*, Methoden zur Bestimmung von Fluor in Phosphat und Thomasschlacke. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **3**, 366 (1931); Chem. Ztrbl. **1932 I**, 106.]

Auch die gravimetrische Bestimmung des Fluors als Calcium- oder Bariumfluorid[56] oder auch Bleichlorofluorid[56a] scheint sich zur Bestimmung sehr kleiner Mengen nicht zu eignen. Desgleichen bewährt sich die

[53b] *W. T. Miller* und *L. A. Bigelow*, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1585 (1936); Chem. Ztrbl. **1937 I**, 1200.

[54] *W. Hempel* und *O. W. F. Oettel*, Gasanalytische Methoden. 4. Aufl., Braunschweig 1913. S. 335, 342. — Vgl. auch *H. Sertz*, Ztschr. analyt. Chem. **60**, 321 (1921); Chem. Ztrbl. **1921 IV**, 1254.

[55] *W. Hempel* und *W. Scheffler*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **20**, 1 (1899); Chem. Ztrbl. **1899 I**, 859.

[56] *W. Dawihl*, Keram. Rdsch. **42**, 607 (1934); Chem. Ztrbl. **1935 I**, 1106. — Vgl. dazu einige neuere „Makro"-Arbeiten, z. B. *E. Carrière* und *Rouanet*: Compt. rend. Acad. Sciences **189**, 1281 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 1978. — *P. Mougnaud*, Compt. rend. Acad. Sciences **192**, 1733 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 3019. — *E. Carrière* und *Janssens*, Compt. rend. Acad. Sciences **190**, 1127 (1930); **193**, 490 (1931); Chem. Ztrbl. **1930 II**, 1102; **1932 II**, 899. — *P. Mougnaud*, Compt. rend. Acad. Sciences **193**, 738 (1931); Chem. Ztrbl. **1932 II**, 899; Compt. rend. Acad. Sciences **194**, 1507 (1932); Chem. Ztrbl. **1932 II**, 2082. — *F. L. Hahn*, Ztschr. analyt. Chem. **69**, 385 (1926); Chem. Ztrbl. **1927 I**, 923 (Überführung von CaF_2 in $CaSO_4$). — *G. G. Kandilarow* (Bestimmung als CaF_2 unter Verwendung von Membranfiltern), Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1667 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 II**, 2043.

[56a] *D. S. Reynolds* und *K. D. Jacob*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **3**, 366 (1931); Chem. Ztrbl. **1932 I**, 106. — *J. Fischer* und *H. Peisker*, Ztschr. analyt. Chem. **95**, 225 (1933); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 1526.

Fällung mit Thoriumsalzen als Thoriumfluorid zur Ermittlung geringer Fluormengen nicht, wohl aber ist die Bestimmung mit Lanthanacetat, wie *R. J. Meyer* und *W. Schulz* (s. Fußnote 32, S. 274 angeben, auch noch bei Mengen bis zu 1 mg Fluor mit befriedigender Genauigkeit durchzuführen. So bestimmt *F. Trebitsch*[57] mit Hilfe dieser Lanthanmethode den Fluorgehalt in menschlichen Zähnen. Auch das Triphenylzinnfluorid (s. Fußnote 77, S. 285) kann als Bestimmungsform für kleine Mengen Fluor Verwendung finden.

Eine Reihe von quantitativen Bestimmungsmethoden beruht darauf, daß das Fluor als Calciumfluorid abgeschieden wird und entweder nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure als Calciumsulfat zur Wägung gelangt oder aber in freie Flußsäure oder auch in Siliciumtetrafluorid übergeführt wird. So weist *E. Poda* (s. Fußnote 4, S. 268) das Fluor nicht nur qualitativ als Natriumsiliciumfluorid nach, sondern wertet diese Reaktion auch in der Weise quantitativ aus, daß er das gebildete Siliciumtetrafluorid auf einen auf der Unterseite eines Deckglases hängenden Tropfen einer Kochsalzlösung einwirken läßt und nach dem Abdunsten aus dem Gemisch von Natriumsiliciumfluorid und Kochsalz letzteres mit Glycerin entfernt und die zurückbleibende Fällung durch mikroskopische Untersuchung annähernd quantitativ erfaßt. *M. Herlemont* und *J. Delabre*[58] weisen bei der Verwendung der *Carnot*schen Methode[59] zur Bestimmung von Fluor darauf hin, daß die Überführung in Siliciumfluorid zweckmäßiger mit Ferrosilicium als mit Kieselsäure oder Quarzsand durchgeführt wird, da es nicht nur schneller reagiert, sondern auch Fluorverluste sicherer zu vermeiden gestattet. *G. B. van Kampen*[60] berichtet, daß das *Carnot*sche Verfahren, das auf der Wägung des gebildeten Kieselfluorkaliums beruht, bei der Bestimmung kleiner Fluormengen bereits dort versagt, wo die Methode von *S. L. Penfield*[61] noch anwendbar ist, bei der die nach dem Auflösen des Siliciumfluorids in Wasser gebildete Siliciumfluorwasserstoffsäure mit Kaliumchlorid in das Kaliumsalz übergeführt und die äquivalente Menge der dabei in Freiheit gesetzten Salzsäure durch Titration bestimmt wird. *C. R. Wagner* und *W. H. Ross*[62] verweisen

[57] *F. Trebitsch*, Biochem. Ztschr. **191**, 234 (1927); Chem. Ztrbl. **1928 I**, 1675.

[58] *M. Herlemont* und *J. Delabre*, Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 1502 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 1556.

[59] *A. Carnot*, Compt. rend. Acad. Sciences **114**, 750, 1003 (1892); Chem. Ztrbl. **1892 I**, 796, 1001; Bull. Soc. chim. France (3), **9**, 71 (1893); Chem. Ztrbl. **1893 I**, 628.

[60] *G. B. van Kampen*, Chem. Weekbl. **8**, 856 (1911); Chem. Ztrbl. **1912 I**, 94.

[61] *S. L. Penfield*, Chem. News **39**, 179 (1879); Chem. Ztrbl. **1879**, 379.

[62] *C. R. Wagner* und *W. H. Ross*, Ind. and Eng. Chem. **9**, 1116 (1918); Chem. Ztrbl. **1918 I**, 1185. — *F. P. Treadwell* und *A. A. Koch*, Ztschr. analyt. Chem. **43**, 469 (1904); Chem. Ztrbl. **1904 II**, 1623. — Vgl. auch *L. J. Curtmann* und *L. Auerbach*, Chem. News **143**, 180 (1931); Chem. Ztrbl. **1932 I**, 258.

darauf, daß die Verflüchtigung des Fluors in Form von Siliciumfluorid und, nach erfolgtem Auflösen in Wasser, die volumetrische oder auch gravimetrische Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure genaue Werte gibt, wenn die bisher außer acht gelassenen Fehlerquellen, wie die Bildung von SO_3 und SO_2 bei Gegenwart von organischen Substanzen, von flüchtigen Säuren bei Anwesenheit von Chloriden und Nitraten, durch Vorbehandlung der Probe oder Zwischenschaltung geeigneter Absorptionsmittel berücksichtigt und vermieden werden.

Ebenso wird die Ätzmethode zur quantitativen Auswertung von Fluorbestimmungen verschiedentlich verwertet. So weist *P. Carles*[63] das Fluor in Mineralwässern so nach, daß er die aus dem abgeschiedenen Calciumfluorid mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Flußsäure auf eine durch fließendes Wasser gekühlte Glasplatte einwirken läßt und aus der Stärke der Ätzung die Fluormenge ermittelt. Es ist mit dieser Arbeitsweise noch möglich, einen Gehalt von 0,004 bis 0,005‰ Fluor im Liter Mineralwasser nachzuweisen. *Et. Olivier* (s. Fußnote 16, S. 270) führt annähernd quantitative Bestimmungen des Fluors in den verschiedensten Stoffen mit seiner Ätzmethode durch Vergleich mit Testätzungen durch. Dabei kann je nach dem Fluorgehalt in dreierlei Art gearbeitet werden, nämlich einmal nach dem Tiegelverfahren, mit dem man Fluorgehalte bis zu 0,02% nachweisen kann und das hauptsächlich als Orientierungsverfahren empfohlen wird, dann nach dem Trichterverfahren, mit dem noch bis zu 0,00005 g Fluor an der Ätzfurche erkannt werden können, und mit Hilfe des Tüpfelfurchenverfahrens, mit dem noch die Bestimmung von 0,1 γ Fluor möglich ist. Auch *H. Spielhaczek* (s. Fußnote 18, S. 270) führt mit der Ätzmethode unter Anwendung von Testgläsern die Ermittlung von Fluor in Schwefelsäure und Oleum durch und erreicht dabei eine Erfassungsgrenze von 10 γ.

Die maßanalytische Bestimmung des Fluors läßt sich, wenn es sich um reine Lösungen von Fluorwasserstoff handelt, ohne weiteres durch Titration in einer Platinschale mit Phenolphthalein als Indikator durchführen. Auch die Titration nach *S. L. Penfield* (s. Fußnote 61, S. 281), bei der die durch die Umsetzung der Kieselfluorwasserstoffsäure mit Kaliumchlorid gebildete Salzsäure mit Cochenille, besser aber mit Methylrot als Indikator bestimmt wird, ist, wie *G. B. van Kampen* (s. Fußnote 60, S. 281) angibt, auch für geringe Mengen von Fluor verwendbar. Durch direkte Titration der aus Fluorverbindungen durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure unter Kieselsäurezusatz gebildeten Kieselfluorwasserstoffsäure mit Phenolrot als Indikator bestimmt *I. Tanana-*

[63] *P. Carles*, Compt. rend. Acad. Sciences **144**, 201 (1907); Chem. Ztrbl. **1907 I**, 990; vgl. auch Ann. Falsifications **5**, 645 (1913); Chem. Ztrbl. **1914 I**, 283. — *A. Gautier*, Ann. Falsifications **7**, 9 (1914); Chem. Ztrbl. **1914 I**. 1017.

jew[64] den Fluorgehalt von Apatiten, Phosphoriten und Superphosphaten (vgl. auch *C. R. Wagner* und *W. H. Ross*, s. Fußnote 62, S. 281). Die Bestimmung des Fluors nach *A. Greeff*,[65,66] bei der die neutrale Fluoridlösung mit gestellter Eisenchloridlösung unter Anwendung von Kaliumrhodanid als Indikator titriert wird, vereinfacht *N. K. Smit* (s. Fußnote 29, S. 273) und führt die Bestimmung von Spuren von Fluoriden so durch, daß er die neutrale, wäßrige Lösung (10 ccm) mit 0,5 ccm 10%iger Ammonrhodanidlösung und dann tropfenweise bis zur Blaßorangefärbung mit 0,1%iger alkoholischer Eisenchloridlösung versetzt und mit Standardlösungen zum Vergleich bringt, die aus verschiedenen Mengen einer bekannten Kaliumfluoridlösung und der genau gleichen Menge Eisenchlorid- und Rhodanidlösung hergestellt sind, wie sie bei der Bestimmung benötigt und verwendet wurden. Auf diese Weise konnten noch Fluorgehalte von 0,005 bis 0,0005% ermittelt werden. *W. A. Treadwell* und *A. Köhl*[67] berichten über eine elektrometrische Titration des Fluorions mit Ferriion unter Verwendung einer Ferro-Ferri-Elektrode als Indikator, mit der es auch möglich ist, Mikrobestimmungen auszuführen und noch wenige Milligramm Fluor auf 0,1 mg genau zu bestimmen. *J. H. de Boer* und *J. Bazart* (s. Fußnote 46, S. 277) arbeiteten, fußend auf dieser Arbeit von *W. A. Treadwell* und *A. Köhl*, eine maßanalytische Schnellbestimmung des Fluors auch in komplexen und unlöslichen Fluoriden aus, die sie in der Weise ausführen, daß sie die Probelösung mit überschüssiger Zirkonoxychloridlösung und Salzsäure versetzen und das Fluorid darin durch Erwärmen auf dem Wasserbad lösen; eine gleichbehandelte Vergleichslösung und die Untersuchungslösung werden dann nach dem Erkalten mit der gleichen Anzahl Kubikzentimeter einer Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium und gestellter Kaliumfluoridlösung auf schwache Orangefärbung titriert. Dem Unterschied an verbrauchter Menge Fluoridlösung entspricht dann der Fluorgehalt der Probelösung. Durch Titration mit Thoriumnitratlösung bekannten Gehaltes bestimmen *H. H. Willard* und *O. B. Winter*[68] lösliche Fluoride und Silicofluoride unter Verwendung einer Zirkonalizarinmischung als Indikator (vgl. dazu auch *J. H. de Boer* und *J. Bazart*, s. Fußnote 46, S. 277), wobei bei sehr kleinen Fluoridmengen der maximale Fehler 4% be-

---

[64] *I. Tananajew*, Chem. Journ., Ser. B, Journ. angew. Chem. **5**, 834 (1932); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 2283.

[65] *A. Greeff*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2511 (1913); Chem. Ztrbl. **1913 II**, 1516.

[66] Vgl. dazu *A. Kurtenacker* und *W. Jurenka*, Ztschr. analyt. Chem. **82**, 210 (1930); Chem. Ztrbl. **1931 I**, 319. — *J. Belluci*, Ann. Chim. analyt. appl. **1**, 441 (1930).

[67] *W. A. Treadwell* und *A. Köhl*, Helv. chim. Acta **8**, 500 (1925); **9**, 470 (1926); Chem. Ztrbl. **1926 I**, 733; **1926 II**, 470.

[68] *H. H. Willard* und *O. B. Winter*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **5**, 7 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 3982.

trägt. Von störenden Elementen wird durch Verflüchtigung mit Überchlorsäure oder auch konz. Schwefelsäure und Destillation bei 115 bis 135° als Kieselfluorwasserstoffsäure getrennt. Die Verflüchtigung als Siliciumfluorid oder als Borfluorwasserstoffsäure wird als unvollständig bezeichnet. *W. D. Armstrong*[69] beschreibt übrigens einen einfachen Apparat zur quantitativen Destillation von Siliciumfluorid. *O. B. Winter* und *L. Budler*[70] benützen diese Methode zur Bestimmung von Fluor in Pflanzenmaterial, das dazu mit Kalkwasser befeuchtet, erhitzt und verascht wird. Nach Zusatz von Wasser und Perchlorsäure wird destilliert und im Destillat das Fluor mit Thoriumnitratlösung wie oben bestimmt. *W. D. Armstrong*[71] ändert diese *Willard-Winter*sche Methode in der Weise ab, daß er eine 0,05%ige Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium verwendet, wobei der Farbumschlag von Gelb nach Rosa erfolgt und die Bestimmung am besten ausführbar ist, wenn nur Bruchteile von Milligrammen Fluor vorhanden sind. *C. S. Boruff* und *G. B. Abbott*[72] erhielten mit der *Willard-Winter*schen Methode in einer für die Wasseruntersuchung geeigneten Ausführungsform auf $\pm$0,1 mg/l übereinstimmende Ergebnisse. Die Titration von Fluor zur Bestimmung von Spritzresten auf Lebensmittelprodukten mit eingestellter Thoriumnitratlösung und Natriumalizarinsulfonat als Indikator wird von *W. M. Hoskins* und *C. Ferris*[73] verwendet und von störendem Sulfat, Arsenat und Phosphat durch Destillation als Kieselfluorwasserstoffsäure getrennt. *W. D. Armstrong*[74] gibt eine ausführliche Beschreibung des Arbeitsganges zur Mikrobestimmung des Fluorions bei Mengen von 0,5 bis 10 γ F' in wäßriger Lösung, die er durch Titration mit 0,0004 n-Thoriumnitratlösung und Natriumalizarinsulfonat als Indikator vornimmt, und bespricht auch den Einfluß von Perchlorsäure in wäßriger gegenüber ihrer Verwendung in alkoholischer Lösung, wobei bezüglich näherer Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß. Hinsichtlich der Brauchbarkeit und Verwendung von Aluminiumsalzen zur Titration von Fluoriden sei auf die Arbeit von *A. Kurtenacker* und *W. Jurenka* (s. Fußnote 66, S. 283) verwiesen. Vgl. dazu auch: *G. Batchelder* und *V. W. Meloche*, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2131 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 2186, welche

[69] *W. D. Armstrong*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **5**, 315 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 3318.

[70] *O. B. Winter* und *L. Budler*, Journ. Assoc. official. agricult. Chemists **16**, 105 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 3982.

[71] *W. D. Armstrong*, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 1741 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 3982.

[72] *C. S. Boruff* und *G. B. Abbott*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **5**, 236 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 3899.

[73] *W. M. Hoskins* und *C. A. Ferris*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **8**, 6 (1936); Chem. Ztrbl. **1936 I**, 3393.

[74] *W. D. Armstrong*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **8**, 384 (1936); Chem. Ztrbl. **1937 I**, 1200.

zur titrimetrischen Bestimmung von Fluorionen Ceronitrat verwenden unter Benützung von Methylrot (*Kurtenacker* und *Jurenka*, s. Fußnote 66, S. 283) oder Ampho Magenta. Diese Art der Fluorbestimmung benützen auch *D. M. Hubbard* und *A. L. Henne*[75] zur Mikrobestimmung in organischen Substanzen, wobei die gasförmigen organischen Proben in einem Verbrennungsrohr bei Gegenwart von Kieselsäure bei 900° verbrannt werden und dann das gebildete Siliciumfluorid in Wasser oder schwach alkalischer Lösung aufgefangen und das Fluorion mit Ceronitrat titriert wird. Zur Entfernung adsorbierten Siliciumfluorids und Reduktion etwa gebildeter Oxyfluoride wird das Verbrennungsrohr nach der Verbrennung mit Wasserstoff ausgespült. Der Umschlag des Methylrots bei der Titration kann übrigens durch Zusatz von wenig Bromkresolgrün empfindlicher gestaltet werden. *E. W. Scott* und *A. L. Henne*[76] arbeiten ebenfalls nach dieser Arbeitsweise zur titrimetrischen Bestimmung von Fluor in biologischen Substanzen, die zu diesem Zweck mit Kalkwasser oder Calciumoxyd zersetzt und bei 600 bis 700° während 24 bis 48 Stunden verascht werden; der Rückstand wird dann mit Überchlorsäure aufgeschlossen, das Fluor als Kieselfluorwasserstoffsäure überdestilliert und mit Ceronitrat oder Thornitrat und Methylrot und Bromkresolgrün als Indikator titriert. Damit können noch 20 γ Fluor mit Sicherheit ermittelt werden.

W. Dawihl (s. Fußnote 56, S. 280) berichtet über die Bestimmung kleiner Fluormengen in Emaillen, daß die Methode, das Fluor als Calciumfluorid zu bestimmen, durch Alkoholzusatz wesentlich verbessert werden kann, und empfiehlt die von *O. Hackl* (s. Fußnote 87, S. 288) abgeänderte *Steiger*sche Methode zur Bestimmung geringer Fluormengen, die auf der kolorimetrischen Auswertung der Entfärbung einer Titansulfat-Wasserstoffsuperoxydlösung beruht. Da diese Methode aber bei Gegenwart von Phosphat versagt, führt er in diesem Falle die Fluorbestimmung nach der Art von *H. H. Willard* und *O. B. Winter* (s. Fußnote 68, S. 283) durch. Erwähnt wird in dieser Arbeit auch die Methode, das Fluor als Triphenylzinnfluorid[77] zu fällen. *N. Allen* und *N. H. Furman*[78] arbeiten diese von *E. Krause* und *R. Becker*[77] entdeckte Fluorbestimmung durch Fällen als Triphenylzinnfluorid aus, indem sie die heiße, 60 bis 70 Vol.-% Alkohol enthaltende Fluoridlösung vom $p_H = 7$ bis 9 mit einer 2%igen Lösung von Triphenylzinnchlorid in Alkohol fällen, nach Stehen über Nacht mit Eis kühlen, abfiltrieren, mit Alkohol nach-

[75] *D. M. Hubbard* und *A. L. Henne*, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1078 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 II**, 1655.

[76] *E. W. Scott* und *A. L. Henne*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **7**, 299 (1935); Chem. Ztrbl. **1936 I**, 3727.

[77] *E. Krause* und *R. Becker*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 173 (1920); Chem. Ztrbl. **1920 I**, 705.

waschen und bei 110° trocknen. (Bei einem Gehalt von Triphenylzinnchlorid Geruch des heißen Niederschlages nach Knoblauch.) Bei dieser Arbeitsweise erfolgt eine Fällung von Triphenylzinnfluorid bei einem Gehalt von 3,3 mg/l Lösung, wobei empfohlen wird, mit keinen größeren Niederschlagsmengen als 0,04 g zu arbeiten. Die Anwesenheit von Kieselsäure, Phosphorsäure und Kohlensäure wirkt störend und es muß für ihre Entfernung vor der Fällung gesorgt werden, was bei Kohlensäure am besten durch Neutralisation gegen Phenolphthalein in der Hitze erfolgt. Mitgerissene anorganische Salze (bei einem sehr hohen Salzgehalt der Lösung) werden aus dem Niederschlag durch Wasser ausgewaschen. Zur Bestimmung von Fluor in Trinkwasser vergleicht *H. V. Smith*[79] verschiedene Arbeitsweisen und findet, daß das *Willard-Winter*sche Verfahren (s. Fußnote 68, S. 283), das Verfahren nach *M. D. Foster* (s. Fußnoten 92 und 93, S. 289 und 290) (Zusatz von Eisenchlorid und kolorimetrische Bestimmung des Ferriüberschusses) und die Methode von *J. M. Sanchis* (s. Fußnote 100, S. 291) (direkte kolorimetrische Bestimmung mit Alizarinrot und Zirkonnitrat) untereinander gut übereinstimmende Ergebnisse zeigen, während das Verfahren von *J. G. Fairchild* und *J. Washington*,[80] bei dem die Bestimmung des Fluorions durch Zusatz von Eisenchloridlösung und Titration des Eisenüberschusses mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat erfolgt, zwei- bis dreimal so hohe Werte liefert. Über Fehlerquellen bei dieser Methode vergleiche man auch *M. G. Foster*[81] (s. auch *A. Greeff*, Fußnote 30, S. 273). *F. J. Frere*[82] bestimmt das Fluor im Kryolith durch direkte Titration mit Yttriumnitratlösung, eine Methode, die als sehr genau, allerdings nur für Makromengen, angegeben wird.

N. Allen und *N. H. Furman*[83] berichten über eine potentiometrische Methode zur Bestimmung von Fluor, die darauf beruht, daß das CeF_3 viel schwerer löslich ist als $KCe[Fe(CN)_6]$, und verfahren dabei so, daß sie die Fluoridlösung mit $K_3[Fe(CN)_6]$ und einer Suspension von $KCe[Fe(CN)_6]$ versetzen und auf 50 Vol.-% Alkohol bringen. Bei 70° wird ein eingetauchter Platindraht über eine KCl-Brücke mit einer konz. Kalomelelektrode verbunden. Die Ferrocyanidionen, die durch die Fluor-

---

[78] *N. Allen* und *N. H. Furman*, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4625 (1932); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 974.

[79] *H. V. Smith*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **7**, 23 (1935); Chem. Ztrbl. **1935 II**, 3140.

[80] *J. G. Fairchild* und *J. Washington*, Compt. rend. Acad. Sciences **20**, 141 (1930); Chem. Ztrbl. **1930 II**, 96.

[81] *M. G. Foster*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **5**, 234 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 3899.

[82] *F. J. Frere*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **5**, 17 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 3981.

[83] *N. Allen* und *N. H. Furman*, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 90 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 1816.

ionen aus dem $KCe[Fe(CN)_6]$ in Lösung gebracht werden, werden nun durch die folgende Titration mit Cernitratlösung wieder entfernt. Die Unstetigkeit des Potentials tritt beim praktischen Verschwinden der Ferrocyanidionen ein, da durch das Konzentrationsverhältnis der Ferrocyanid- zu den Ferricyanidionen das Platinpotential bestimmt ist. Das Verfahren gibt bei einem Fluorgehalt von 0,1 bis 50 mg und bei Anwesenheit von nur geringen Mengen Fremdsalzen gute Ergebnisse, wobei aber die Lösungen nicht sauer und keine Ionen vorhanden sein dürfen, die mit Cerosalzen Niederschläge geben. *J. Harms* und *G. Jander*[83a] teilen eine Bestimmung des Fluors bis herab zu kleinsten Mengen auf konduktometrischem Wege mit, die auf folgender Reaktion beruht: $6\,NaF + AlCl_3 \rightleftarrows Na_3AlF_6 + 3\,NaCl$. Die Titration erfolgt in 30% Alkohol enthaltender, $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ n-essigsaurer Lösung, die mit der gleichen bis doppelten Menge Natriumacetat versetzt wird. Die Aluminiumchloridlösung ($2{,}057 \cdot 10^{-2}$ mol.) wird nach erreichter Konstanz der Anfangsleitfähigkeit aus einer Mikrobürette unter Rühren zugegeben, wobei nach jedem Reagenszusatz der Zeigerausschlag abgelesen und in Abhängigkeit der zugesetzten Reagensmenge graphisch aufgezeichnet wird. Die Erfassungsgrenze liegt bei 2,5 mg Fluor. Für noch kleinere Fluormengen wurden Leitfähigkeitsgefäße verwendet, mit denen man Fluormengen bis zu 12 γ herab bestimmen kann. Die Anwesenheit von Cl', NO_3', SO_4'' und SiO_3'' stört die Titration nicht. In diesem Zusammenhang sei auch darauf hingewiesen, daß in der Schweizerischen chemischen Gesellschaft *R. Flatt*[83b] einen Vortrag über die potentiometrische Bestimmung des Fluors hielt, die er auf Grund der Eigenschaft der Salze des vierwertigen Urans, mit Alkalifluoriden sehr schwer lösliche Doppelverbindungen vom Typus $M(I)UF_5$ zu geben, in der Weise zur Ausführung bringt, daß die Alkalifluoridlösung mit wenig Uranylsulfat versetzt und mit $^1/_{20}$ m-Uranosulfatlösung unter Benützung einer Platinelektrode potentiometrisch titriert wird. Das infolge der Fällung der Uranoionen zunächst verhältnismäßig hoch liegende Oxydationspotential der Lösung fällt im Äquivalenzpunkt plötzlich stark ab, da von diesem Punkt an größere Mengen Uranoionen in der Lösung auftreten. Der p_H-Wert der Lösung muß konstant auf 3,6 gehalten werden, was durch Zusatz einer an Sulfanilsäure gesättigten Kaliumsulfanilatlösung in großem Überschuß erreicht wird. Die Kontrolle der Analyse kann durch Wägen des ausgefällten Kaliumuranofluorids gravimetrisch ausgeführt werden. Diese Methode ist auch für Mikrobestimmungen geeignet, wobei dann als Titrationsgefäß ein Platintiegel, der gleichzeitig als Elektrode dient, verwendet wird und eine Genauigkeit von einigen γ erreicht werden kann.

[83a] *J. Harms* und *G. Jander*, Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **42**, 315 (1936); Chem. Ztrbl. **1937 I**, 136.

[83b] *R. Flatt*, Angew. Chem. **50**, 329 (1937), Versammlungsberichte.

Die erste Bestimmung kleiner Mengen von Fluor durch Kolorimetrie führte *G. Steiger* (s. Fußnote 52, S. 278) aus und benützte dazu die bekannte Tatsache, daß die gelbe Färbung, die Titansalze durch Wasserstoffsuperoxyd erfahren, durch Flußsäure oder auch Kieselfluorwasserstoffsäure gebleicht wird. Eine Titanlösung von bekanntem Gehalt, die auch das zu bestimmende Fluor enthält, wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht und im Kolorimeter mit einer zweiten, gleich konzentrierten Titanlösung verglichen. Die Verminderung der Gelbfärbung durch das Fluor dient als Maß für seine Menge, die aber nicht dem Fluorgehalt direkt proportional ist. *Steiger* hat daher eine Kurve ermittelt, mit deren Hilfe es möglich ist, aus der Farbtiefe der das Fluor enthaltenden Lösung den Fluorgehalt direkt abzulesen. Der störende Einfluß von Kieselsäure, Aluminium, Eisen und Phosphorsäure muß durch entsprechende Vorbehandlung der Probe (Kalium-Natriumcarbonatschmelze, eventuell unter SiO_2-Zusatz, und entsprechende Aufarbeitung der Probe) ausgeschaltet werden. *H. E. Mervin*[84] weist darauf hin, daß die Gegenwart größerer Mengen von Alkalisulfaten in der Lösung ähnlich wirkt wie die von Fluor und daß sowohl Temperaturerhöhung als auch freie Säure die gebleichte Färbung intensiver machen. Für die Bestimmung des Fluors in Gesteinen gibt er besondere Arbeitsvorschriften und besondere Formeln zur Berechnung des Fluorgehaltes an, die gleichzeitig die Menge freier Säure und vorhandener Alkalisalze zu berücksichtigen gestatten. *W. H. Adolph*[85] weist in seinen Betrachtungen über die quantitative Bestimmung des Fluors darauf hin, daß zur Bestimmung und zum Nachweis von Fluor in kleinen Mengen von Mineralien diese kolorimetrische Methode von *Steiger-Mervin* die einzig einwandfreie ist. *H. J. Wichmann* und *D. Dahle*[86] benützen zur Bestimmung kleiner Fluormengen ebenfalls die *Steiger-Mervin*sche Reaktion, für die sie die besten Arbeitsbedingungen angeben und auf mögliche Fehlerquellen hinweisen. Sie führen die Bestimmung durch photometrische Messung der durch das Fluor hervorgerufenen Entfärbung der mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierten Titanlösung aus. Wichtig ist die Einhaltung einer bestimmten Säurekonzentration, da die bleichende Wirkung mit zunehmendem p_H ansteigt, bei $p_H = 1{,}5$ einen Höchstwert erreicht und dann schnell bei $p_H > 2{,}5$ auf Null zurückgeht. Die Empfindlichkeit ist ferner abhängig von der Konzentration sowohl der Titanlösung als auch der Fluoridlösung. Die Gegenwart von SO_4''-, Al'''- und PO_4'''-Ionen wirkt störend. *O. Hackl*[87] ändert in seiner Arbeit über Fluorbestimmungen in

[84] *H. E. Mervin*, Amer. Journ. Science (4), **28**, 119 (1909); Chem. Ztrbl. **1909 II**, 1944.

[85] *W. H. Adolph*, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 2500 (1915); Chem. Ztrbl. **1916 I**, 488.

[86] *H. J. Wichmann* und *D. Dahle*, Journ. Assoc. official. agricult. Chemists **16**, 612 (1933); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 2008.

[87] *O. Hackl*, Ztschr. analyt. Chem. **97**, 254 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 II**, 1665.

Silikatgesteinen, anwendbar auch auf Wässer usw., die *Steiger-Mervin*sche Methode dahin ab, daß er beim Kolorimetrieren der fluorhaltigen Probelösung die Farbengleichheit so herstellt, daß er die Vergleichslösung, die den gleichen Titangehalt wie die Untersuchungslösung besitzt, mit einer Fluoridlösung bekannten Gehaltes versetzt. *L. Scegö* und *B. Cassoni*[88] destillieren das Fluor als Siliciumfluorid oder Kieselfluorwasserstoffsäure ab und bestimmen im Destillat nach *Steiger* die Farbaufhellung mit dem *Pulfrich*-Photometer. Gegenüber einer Kritik durch *Geremia*[89] verweisen *L. Scegö* und *B. Cassoni*[90] darauf, daß ihre Fluorbestimmung zu Recht besteht und weisen die aufgestellte Hypothese zurück. *W. Dawihl* (s. Fußnote 56, S. 280) empfiehlt zur Bestimmung kleiner Fluormengen in Emaillen neben anderen auch die *Hackl*sche Methode (s. Fußnote 87, S. 288). *I. M. Korenman* (s. Fußnote 44, S. 277) führt die *Steiger*sche Arbeitsweise in der Art durch, daß er durch Zusatz von Wasser zur Vergleichslösung auf Farbengleichheit einstellt und aus dem Wasserverbrauch dann den Fluorgehalt berechnet. Man vergleiche dazu auch *L. Fresenius, K. Schröder* und *M. Frommes*,[91] ferner *I. D. Goldenberg* (s. Fußnote 51, S. 278). In diesem Zusammenhang muß auch auf die originelle kolorimetrische Bestimmung von *A. Gautier* und *P. Clausmann* (s. Fußnote 28, S. 273) hingewiesen werden, bei der die Flußsäure in einer geeigneten Apparatur mit Flintglas in Bleifluorid umgesetzt und dieses dann als Bleisulfid kolorimetrisch ermittelt wird. Mit Hilfe empirisch aufgenommener Koeffizienten wird dann aus dem gefundenen Bleigehalt die Fluormenge berechnet. *M. D. Foster*[92] benützt zur kolorimetrischen Bestimmung von Fluor in Wasser die Ferrirhodanidreaktion, da das Eisenfluorkomplexion die Rotfärbung nicht gibt. Durch Zusatz von bekannten Fluoridmengen zu einer Eisenchloridlösung und darauf folgende Kolorimetrierung wird zunächst eine Kurve aufgenommen, mit deren Hilfe dann der Fluoridgehalt der Untersuchungsprobe quantitativ festgestellt werden kann. Zur Ausschaltung des störenden Einflusses der Sulfationen muß ihre Konzentration in der Probe bekannt sein und ihre abschwächende Wirkung vorher festgestellt werden. Eine Chlorionenkonzentration von weniger als 0,5 mg% kann vernachlässigt werden, ist ihr Betrag aber höher, dann muß eine Korrektur angebracht und von der gefundenen Menge Fluorion für je 0,5 mg% Cl'

[88] *L. Scegö* und *B. Cassoni*, Giorn. Chim. ind. appl. **15**, 599 (1933); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 2624.

[89] *Geremia*, Atti Mem. Accad. Sci., Lettere ed Arti Padova **1934**, 50.

[90] *L. Scegö* und *B. Cassoni*, Chim. e Ind. (Milano) **17**, 81 (1935); Chem. Ztrbl. **1935 II**, 1065.

[91] *L. Fresenius, K. Schröder* und *M. Frommes*, Ztschr. analyt. Chem. **73**, 65 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 I**, 1895.

[92] *M. D. Foster*, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4464 (1932); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 463.

0,01 mg% in Abzug gebracht werden. Die in natürlichen Wässern vorhandene Menge von Nitrationen und auch der Kationen hat auf die Bestimmung keinen Einfluß. Die abschwächende Wirkung des Sulfat- und Chlorgehaltes auf die Eisenrhodanidfärbung wird dann später von *M. D. Foster*[93] durch Zusatz einer entsprechenden Eisenmenge vor dem Farbvergleich ausgeglichen, wobei auch darauf hingewiesen wird, daß die Verwendung von Vergleichslösungen mit bekanntem Fluor- und Eisengehalt nur bei hochkonzentrierten Wässern (Meerwasser) zweckmäßig ist. *I. M. Korenman* (s. Fußnote 44, S. 277) lehnt aber die Bestimmung des Fluorgehaltes mit Eisenchlorid wegen der geringen Haltbarkeit des Eisenfluorkomplexions ab.

Über ein neues kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung löslicher Fluoride berichtet *W. D. Armstrong*,[94] das darauf beruht, daß 10 ccm einer gegen Phenolphthalein gerade angesäuerten und auf 100 ccm verdünnten Fluoridlösung mit einer Mischung von frisch bereiteter Eisenchloridlösung und Acetylaceton versetzt und auf 25 ccm verdünnt werden. Der Gehalt dieser Lösung an Fluor wird dann in der Weise festgestellt, daß sie gegen eine Vergleichslösung von gleichem Gehalt an Eisenchlorid und Acetylaceton kolorimetrisch (mit Blaufilter) auf gleiche Farbe eingestellt und mit einer empirisch gefundenen Formel der Fluorgehalt berechnet wird. Geringe Mengen Natriumsulfat, Natriumchlorid, Natriumnitrat und Kieselsäure stören die Bestimmung nicht. In einer weiteren Mitteilung ändert dann *W. D. Armstrong*[95] seine Methode dahin ab, daß die Probelösung zunächst carbonatfrei gemacht und dann ganz schwach angesäuert wird. Hierauf werden zwei 25 ccm-Meßkolben mit je 1 ccm Eisenchloridlösung (0,3 mg Fe/ccm) und 1 ccm 0,5%iger, wäßriger und frisch destillierter Acetylacetonlösung beschickt, in den einen Kolben ein aliquoter Teil der Probelösung gegeben und beide Kolben dann auf 25 ccm aufgefüllt. Beide Lösungen werden dann im *Dubosq*-Kolorimeter mit Blaufilter verglichen. Ein zweiter Teil der Probelösung wird mit 1 ccm Natriumfluoridlösung bekannten Gehaltes (0,1 mg F/ccm) versetzt, ebenfalls mit der Testlösung verglichen und der Fluorgehalt der Probelösung daraus ermittelt. Diese Färbung der Ferriacetylacetonlösung und ihre Entfärbung durch Fluorionen wird durch die Gegenwart von 0,05 g Kochsalz oder 0,1 g Natriumsulfat, sowie 0,4 g Natriumnitrat und Kieselsäure nicht gestört.

I. und *R. Casares* (s. Fußnote 5, S. 268) vergleichen bei ihrer

[93] *M. D. Foster*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **5**, 238 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 3899.

[94] *W. D. Armstrong*, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**, 414 (1932); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 2283.

[95] *W. D. Armstrong*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **5**, 315 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 3317.

Schnellmethode zur Fluorbestimmung in Mineralwässern die Färbungen der mit dem *Boer*schen Reagens (s. Fußnote 46, S. 277) (1 Teil 0,17%iger Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium + 1 Teil 0,87%iger Zirkonnitratlösung) versetzten Proben mit den in Natriumfluoridlösungen verschiedener, aber bekannter Konzentration erhaltenen unter Verwendung von Reagensgläsern. *J. H. Bowes* und *M. M. Murray*[96] benützen diese Methode zur Bestimmung des Fluorgehaltes in normalen Zähnen. *Th. G. Thompson* und *H. J. Taylor*[97] arbeiten nach dieser Methode zur Bestimmung des Fluors im Meerwasser, wobei sie den störenden Einfluß der Chloride und besonders der Sulfate durch Verwendung von Testlösungen gleichen Ionengehaltes ausschalten und die Einwirkung des Fluorions auf den Alizarinlack durch Erwärmen beschleunigen. *E. Elvove*[98] erhöht die Empfindlichkeit durch Vergrößerung der Säurekonzentration auf 0,2 mg/l und verfährt dabei in der Weise, daß er zu 50 ccm Untersuchungswasser mit ungefähr 40 bis 50 γ Fluor und zur gleichen Menge gleich zusammengestellter Vergleichslösung je 5 ccm 5 n-Salzsäure und 1 ccm Reagens (eine 0,1%ige wäßrige Lösung von Alizarinnatriummonosulfonat wird langsam in das gleiche Volumen 0,5%iger wäßriger Lösung von $ZrOCl_2 \cdot 8\ H_2O$ gegossen und die Mischung mit 2 Raumteilen destillierten Wassers verdünnt) zusetzt und nach 18 Stunden kolorimetriert. *O. M. Smith* und *H. A. Dutcher*[99] benützen ebenfalls diese Methode zum kolorimetrischen Nachweis von Fluor — sie weisen darauf hin, daß Sulfat, Eisen, Aluminium und Phosphat störend wirken — und destillieren bei Gegenwart von Aluminium und Phosphat nach *Boruff* und *Abbott* (s. Fußnote 72, S. 284) mit Überchlorsäure. *I. M. Kolthoff* und *M. E. Stansby* (s. Fußnote 45, S. 277) verwenden gleichfalls die *Boer-Bazard*sche Zirkonpurpurinreaktion zur Bestimmung kleiner Fluormengen und benützen beim Kolorimetrieren als Vergleichslösung eine wäßrige Kobaltdichromatlösung, mit der sie die Probeflüssigkeit nach Zusatz des Zirkonalizarinreagens und von Salzsäure auf Farbgleichheit bringen. *J. M. Sanchis*[100] ermittelt ebenfalls nach dieser Art das Fluor in Wässern, wobei er in stark salz- und schwefelsaurer Lösung arbeitet und in *Neßler*-Röhren gegen gestellte Natriumfluoridlösung vergleicht, wozu bei dieser nicht mehr synthetisches Wasser, sondern gewöhnliches, destilliertes Wasser verwendet werden kann (vgl. auch: *Th. G. Thompson* und *H. J. Taylor*[97]).

[96] *J. H. Bowes* und *M. M. Murray*, Biochemical Journ. **29**, 102 (1935); Chem. Ztrbl. **1935 I**, 2551.

[97] *Th. G. Thompson* und *H. J. Taylor*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **5**, 87 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 103.

[98] *E. Elvove*, Publ. Health Rep. **48**, 1219 (1933); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 909.

[99] *O. M. Smith* und *H. A. Dutcher*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **6**, 61 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 3089.

[100] *J. M. Sanchis*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **6**, 134 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 II**, 107.

L. V. Wilcox[101] führt die Bestimmung von Fluor in natürlichen Wässern nach der Methode von *Boruff* und *Abbott* (s. Fußnote 72, S. 284) unter Benützung eines photoelektrischen Kolorimeters aus. Auch von *G. Barr* und *A. L. Thorogood*[102] wird die kolorimetrische Methode mit Zirkonalizarinlack zum Nachweis kleiner Fluormengen angewendet, wobei sie zur Erhöhung der Genauigkeit zunächst in einer Vorprobe den ungefähren Fluorgehalt ermitteln, um dann eine entsprechend große Menge Reagens für die genaue Bestimmung des Wertes zuzufügen. *R. Charonnat* und *S. Roche*[103] bestimmen den Fluorgehalt der französischen Mineralwässer gleichfalls unter Verwendung der *Boer*schen Methode, wobei sie ebenfalls in stark saurer Lösung arbeiten. *S. E. Harris* und *W. G. Christiansen*[104] ermitteln kleine Mengen Fluor in Dicalciumphosphat nach der Arbeitsweise von *Sanchis* (s. Fußnote 100, S. 291). Sie trennen das Fluor durch Destillation mit 60%iger Überchlorsäure bei 135 bis 150° ab und können noch 0,003% Fluor nachweisen.

Über eine nephelometrische Bestimmung des Fluors berichtet *R. E. Stevens*,[104a] der es als Calciumfluorid in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Gelatine als Schutzkolloid nephelometriert. Dabei wird der Sodagesteinsaufschluß mit Wasser gut ausgelaugt und die das Fluor enthaltende Lösung zunächst von Kieselsäure, Phosphorsäure, Arsen, Sulfat und Chromat befreit. 25 ccm der Probelösung werden dann mit 1 ccm 5%iger Gelatinelösung und 10 ccm 95%igem Alkohol versetzt, worauf 5 ccm salzsaure Calciumchlorid-Fällungslösung unter Quirlen zugefügt werden. Die entstandene Trübung wird im *Kober*-Nephelometer mit der in bekannten Natriumfluoridlösungen erzeugten Calciumfluoridtrübung verglichen. Bei Phosphatmineralien ist das Verfahren nicht anwendbar, da das Fluor nicht quantitativ extrahiert und das P_2O_5 nicht quantitativ entfernt werden kann.

A. W. Petry[105] bestimmt das Fluor im Wasser durch spektralanalytische Ermittlung im Glührückstand, wobei sich die besten Ergebnisse bei einem Fluorgehalt des Rückstandes von 0,05 bis 1,5% erreichen lassen [vgl. dazu auch: *Auer v. Welsbach* (s. Fußnote 53; S. 278) und *J. Papish, L. E. Hoag* und *W. E. Snee* (s. Fußnote 53a, S. 278)].

[101] *L. V. Wilcox*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **6**, 167 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 II**, 1809.

[102] *G. Barr* und *A. L. Thorogood*, Analyst **59**, 378 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 II**, 3293.

[103] *R. Charonnat* und *S. Roche*, Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 1325 (1934); Chem. Ztrbl. **1935 II**, 2990.

[104] *S. E. Harris* und *W. G. Christiansen*, Journ. Amer. pharmac. Assoc. **25**, 306 (1936); Chem. Ztrbl. **1936 II**, 1030.

[104a] *R. E. Stevens*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **8**, 248 (1936); Chem. Ztrbl. **1936 II**, 4146.

[105] *A. W. Petry*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **6**, 343 (1934); Chem. Ztrbl. **1935 I**, 1750.

Auf die kritische Studie von *W. Bockemüller*[106]: „Der Nachweis und die Bestimmung von Fluor" sei, weil es sich im wesentlichen um Makrobestimmungen handelt, an dieser Stelle nur hingewiesen.

Chlor.

Qualitativer Nachweis.

Zum Nachweis geringer Mengen elementaren Chlors können zum Teil auch die in der Makroanalyse benützten Reaktionen herangezogen werden. Beispielsweise kann die bekannte Jodstärkereaktion auch zur Erkennung kleiner Chlormengen nach Umsetzung mit Jodkali dienen. So weist auch *P. N. van Eck*[107] bei seinen Makro-Mikro-Reaktionen das Chlor mit Jodkalistärke nach oder auch mit HgCl und nachfolgendem Betupfen mit KJ-Lösung, welche Reaktionen auf Papierstreifen ausgeführt werden können. *K. Schwarze*[108] benützt diese Reaktion, um geringste Spuren von aktivem Chlor in Geweben nachzuweisen, und verfährt dabei in der Weise, daß er das mit verdünnter, chemisch reiner Mineralsäure gut durchfeuchtete Gewebe beiderseits mit Jodkalistärkepapier bedeckt, zwischen Glasplatten preßt und an der auftretenden Blaufärbung, die gelegentlich nur punktförmig aufscheinen kann, das Chlor erkennt. Gegenüber *Schwarze* weist aber *A. Schmidt*[109] darauf hin, daß auch die durch Verbrennen des Chlors mit stickstoffhaltigen Bestandteilen der Pflanzenfaser entstandenen, sehr stabilen Chloramine Jodkaliumstärke bläuen, so daß ein positiver Ausfall der Reaktion noch kein eindeutiger Beweis für das Vorhandensein von Chlor oder ClO' sein muß.

Auch andere Farbenreaktionen werden zur Erkennung von Chlor herangezogen. So berichten *G. Denigès* und *L. Chelle*[110] über ein neues Reagens auf freies und gebundenes Chlor und Brom, das sie durch Eintragen von 10 ccm einer 1%igen Fuchsinlösung in 100 ccm 5%ige schwefelige Säure erhalten und das nach 1 Stunde entfärbt und gebrauchsfertig ist. Mit freiem Chlor nimmt das Reagens eine gelbe, bei Gegenwart von freiem Brom eine rotviolette Färbung an. Über die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten dieses Reagens muß auf das Original und das

---

[106] *W. Bockemüller*, Ztschr. analyt. Chem. **91**, 81 (1932); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 3222.

[107] *P. N. van Eck*, Pharmac. Weekbl. **62**, 365 (1925); Chem. Ztrbl. **1925 II**, 76.

[108] *K. Schwarze*, Angew. Chem. **44**, 44 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 159. — Vgl. auch *P. Heermann*, Färberei- und Textilchemische Untersuchungen. 5. Aufl., Berlin 1929. S. 349.

[109] *A. Schmidt*, Angew. Chem. **44**, 278 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 1080.

[110] *G. Denigès* und *L. Chelle*, Compt. rend. Acad. Sciences **155**, 1010 (1912); Chem. Ztrbl. **1913 I**, 127.

Zentralblattreferat hingewiesen werden. *G.-A. Le Roy*[111] (s. auch Fußnote 188, S. 308) weist freies Chlor in Wasser noch bis zu einer Verdünnung von $1 : 33 \cdot 10^6$ mit Hilfe der Violettfärbung von Hexamethyl-p-triaminotriphenylmethanchlorhydrat nach, deren Stärke vom Gehalt an freiem Chlor abhängig ist, wobei man durch Ausfrierenlassen des Wassers gegebenenfalls eine Anreicherung vornimmt, eine Methode, die auch zur quantitativen Bestimmung Anwendung finden kann. Auch Benzidinchlorhydrat und Tetramethyldiaminodiphenylmethanchlorhydrat geben mit freiem Chlor eine strohgelbe oder grüngelbe, wohl sehr empfindliche, aber unbeständige Färbung und werden ebenfalls als Reagens auf freies Chlor angegeben. So verwenden *C. Stratton, J. B. Ficklen* und *W. A. Hough*[112] zur Erkennung und Bestimmung von kleinen Mengen freien Chlors eine salzsaure Benzidinlösung, die bei Abwesenheit von Permanganat zunächst eine blaugrüne, in kurzer Zeit in gelbgrün umschlagende Färbung gibt, eine Reaktion, die für Mengen von 1 bis 10 γ in 100 ccm Flüssigkeit auch zur quantitativen, kolorimetrischen Bestimmung herangezogen werden kann. *P. N. van Eck* (s. Fußnote 107, S. 293) bedient sich bei seinen Makro-Mikro-Reaktionen des von *Arnold* und *Mentzel* angegebenen Tetramethyldiaminodiphenylmethans, das durch Chlor und Brom dunkelblau gefärbt wird. *I. M. Kolthoff*[113] benützt zum Nachweis von freiem Chlor in Trinkwasser die Rotfärbung mit Dimethyl-p-phenylendiamin, eine Reaktion, deren Empfindlichkeit mit 0,03 mg Cl/l angegeben wird. *J. Schmidt* und *W. Hinderer*[114] empfehlen salzsaures 2,7-Diaminofluoren als Reagens auf freies Chlor, das noch empfindlicher ist als Benzidin und mit dem noch 0,17 γ/ccm Cl an der Blaufärbung der 1%igen Farbstofflösung erkannt werden können; diese Reaktion spricht allerdings auch auf Brom, Persulfat und Blut (Peroxydase) an und kann gegebenenfalls für diesen Zweck angewendet werden. *G. Denigès*[115] führt den Nachweis von Chlor (oder auch Brom) durch die charakteristische Fällung mit Hexamethylentetramin in essigsaurer Lösung aus.

Auch die *Beilstein*sche Probe[116] kann zum Nachweis geringer Mengen

---

[111] *G.-A. Le Roy*, Compt. rend. Acad. Sciences **162**, 327 (1916); **163**, 226 (1916); Chem. Ztrbl. **1916 II**, 31, 954.

[112] *C. Stratton, J. B. Ficklen* und *W. A. Hough*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **4**, 2 (1932); Chem. Ztrbl. **1932 II**, 746.

[113] *I. M. Kolthoff*, Chem. Weekbl. **23**, 203 (1926); Chem. Ztrbl. **1926 II**, 89. — Vgl. auch *H. Klut*, Fußnote 179.

[114] *J. Schmidt* und *W. Hinderer*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 87 (1932); Chem. Ztrbl. **1932 I**, 1126.

[115] *G. Denigès*, Procès-Verbaux d. séances de la Soc. d. Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 15. April 1915.

[116] *F. Beilstein*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 620 (1872). — Vgl. auch *H. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 5. Aufl., Berlin 1931. S. 132. — Ferner *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum. 2. Aufl., München 1931. S. 107; Lehrbuch, 2. Aufl., München 1926. S. 199. — *F. Feigl*, Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig 1935. S. 355.

von freiem Chlor verwendet werden, wie dies *A. B. Lamp, P. W. Charleton, W. S. Hughes* und *L. W. Nichols*[117] durchführen, die das zu prüfende Gas über eine nur schwach erhitzte Kupferspirale leiten, worauf dann das gebildete Chlor- (Halogen-) Kupfer beim stärkeren Erhitzen an der bekannten Flammenfärbung erkannt werden kann, eine Reaktion, die noch bei einer Verdünnung von $1 : 10^8$ genau durchführbar sein soll.

H. Bouge[118] benützt zum Nachweis von Chlor in Jod die Tatsache, daß letzteres mit Benzol nur sehr schwer Substitutionsprodukte gibt, während das Chlor, besonders bei Gegenwart von Jod, schon in der Kälte unter Bildung von Chlorbenzolen und HCl reagiert, welch letztere bei größeren Mengen nach erfolgter Oxydation mit Permanganat und Auffangen in Natronlauge durch Blaufärbung mit dem *Denigès*schen Reagens erkannt oder bei Mengen unter $2‰$ mit der Silberchloridreaktion nachgewiesen werden kann.

W. Olszewski[119] prüft in einer Arbeit zur Feststellung von freiem Chlor und des Chlorbindungsvermögens in Trinkwasser verschiedene Verfahren zum Nachweis von Chlor bei der Entkeimung von Trinkwasser und berichtet, daß bei Anwendung von Benzidin (*F. Feigl*[120]) Carbonate störend wirken und mit HCl zerlegt werden müssen und Braunsteinschlamm mit Aluminiumsulfat und Bariumchlorid gefällt werden muß, während Eisen nicht störend wirkt. Durch geringe Chlormengen wird eine blaugrüne, durch größere eine blaue Färbung hervorgerufen, wobei einer schwachen blaugrünen Färbung 0,002 mg freies Chlor im Liter entsprechen.

C. Matignon[121] zeigt in seiner Arbeit über die Wirkung des Jods auf verschiedene Metalle bei gewöhnlicher Temperatur, daß der Nachweis von Chlor in der Atmosphäre in der Weise geführt werden kann, daß auf einen schmalen Streifen einer Silberfolie, der in einen Stromkreis eingeschaltet ist, parallel zur Schmalseite eine Schicht von KJ (bzw. PbJ_2 oder HgJ_2, die in gleicher Weise wirken) aufgebracht wird; durch die Einwirkung vorhandenen freien Chlors scheidet sich Jod aus, das sich mit dem Silber zu nichtleitendem Jodsilber umsetzt, so daß Stromunterbrechung eintritt, ein Verfahren, das zum Bau eines Warnapparates verwertet werden kann. Ebenfalls geringe Mengen von Chlor in Luft weist *T. B. Hine*[122] dadurch nach, daß er die zu untersuchende Luft durch Wasser leitet und

---

[117] *A. B. Lamb, P. W. Charleton, W. S. Hughes* und *L. W. Nichols*, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 78 (1920); Chem. Ztrbl. **1920 II**, 790.

[118] *H. Bouge*, Bull. Sciences pharmacol. **19**, 72 (1912); Chem. Ztrbl. **1912 II**, 60.

[119] *W. Olszewski*, Chem.-Ztg. **47**, 649 (1923); Chem. Ztrbl. **1923 IV**, 575.

[120] *F. Feigl*, Chem.-Ztg. **44**, 689 (1920); Chem. Ztrbl. **1920 IV**, 578.

[121] *C. Matignon*, Compt. rend. Acad. Sciences **172**, 532 (1921); Chem. Ztrbl. **1921 III**, 928.

[122] *T. B. Hine*, Ind. Engin. Chem. **16**, 952 (1924); Chem. Ztrbl. **1924 II**, 2599.

aus der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit auf den Chlorgehalt schließt.

Auch zum Nachweis von Chlorionen können die Reaktionen auf freies Chlor nach erfolgter Oxydation verwendet werden. So erkennt z. B. *P. N. van Eck* (s. Fußnote 107, S. 293) in seinen Makro-Mikro-Reaktionen geringe Mengen HCl mit der *Jodstärke*reaktion, indem er nach Oxydation mit Kaliumjodat das gebildete Chlor auf Kaliumjodid auf dem Papierstreifen einwirken läßt, während *E. Eegriwe*[123] zum Nachweis von Chlor in geringen Mengen Natriumchlorid (0,05 mg) das Chlor in der Proberöhre mit Permanganatschwefelsäure in Freiheit setzt und mit angefeuchtetem Säurefuchsinpapier durch den Farbumschlag von Rot nach Gelb nachweist, eine Reaktion, die allerdings durch vorhandenes Br_2 und NO_2 gestört wird. Bei Abwesenheit von Brom kann auch die Gelbfärbung von Azocarmin B (B) oder Rosindulin 2 B bläulich (K) durch Einwirkung von Chlor zu dessen Nachweis verwendet werden.

Über eine Reaktion zum Nachweis von freiem Chlor in Hypochloriten berichtet *C. F. Tsoumerka*,[123a] die darauf beruht, daß Phthalin und Kaliumferrocyanid durch Hypochlorit nicht, wohl aber durch geringe Spuren freien Chlors oxydiert werden; wird daher zur Probelösung Kaliumferrocyanid zugegeben, so wird es durch eventuell vorhandenes Cl_2 zum Ferrisalz oxydiert, und bei weiterer Zugabe einer alkalischen Phthalinlösung tritt bei Gegenwart von Ferrocyanid unter Rosafärbung Oxydation zu Phenolphthalein ein, wodurch dann leicht kleinste Mengen freien Chlors erkannt werden können, eine Methode, die sich besonders zum Nachweis freien Chlors im Trinkwasser eignet.

Zum *mikrochemischen Nachweis des Chlorions* dient vor allem anderen sein bekanntes Verhalten zu Silberion in salpetersaurer Lösung, wobei der sich zunächst bildende, weiße käsige Niederschlag durch Umkristallisieren aus verdünntem (10%igem) Ammoniak auf dem Objektträger an den gebildeten Oktaedern und kubischen Kristallen erkannt werden kann.[124] Von den im Aussehen ähnlichen, jedoch etwas kleiner ausgebildeten Silberbromidkristallen können sie durch ihre leichtere Löslichkeit in Ammoniak unterschieden werden. Nach *H. Brunswik*[125] können die Silberchloridkristalle auch mit Methylenblau angefärbt werden, indem der ammoniakalischen Lösung etwas Farbstoff zugesetzt wird; auch

---

[123] *E. Eegriwe*, Ztschr. analyt. Chem. **74**, 225 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 II**, 1016.

[123a] *C. F. Tsoumerka*, Praktika **10**, 102 (1935); Chem. Ztrbl. **1935 II**, 2705.

[124] Vgl. dazu *H. Behrens*, Mikrochemische Analyse. Hamburg und Leipzig 1895. S. 124. — *Behrens-Kley*, Mikrochemische Analyse. 3. Aufl., Hamburg und Leipzig 1915. S. 173, 238. — *Huysse*, Atlas. Leiden 1900, V, 2. — *F. Emich*, Lehrbuch, 2. Aufl., München 1926. S. 184. — *W. Böttger*, Qualitative Analyse. 4.—7. Aufl., Leipzig 1925. S. 359.

[125] *H. Brunswik*, Ztschr. wiss. Mikroskopie **38**, 150 (1921); Chem. Ztrbl. **1922 II**, 2.

Eosin ist dazu verwendbar, wobei die gefärbten Kristalle vollständig lichtbeständig sind und im polarisierten Licht einen schwachen Glanz in der betreffenden Farbe zeigen. *J. Jung*[126] verwendet zum Nachweis von Chloriden in Pflanzen eine 1%ige Lösung von Silbernitrat in 10%igem Ammoniak. Als Kristallisationsmittel kann gelegentlich an Stelle des zuerst von *Haushofer* benützten Ammoniaks auch die von *Streng* dazu empfohlene konz. Salzsäure verwendet werden. Diesen Nachweis des Chlorions als Silberchlorid benützt *Lüppo-Cramer*[127] auch zur Erkennung von Chloridspuren in Gelatine, wobei er in der Weise verfährt, daß er die 10%ige Gelatinelösung auf einer Glasplatte erstarren läßt und einige Tropfen Silbernitratlösung auf die Platte bringt; dabei entsteht auch bei Anwesenheit von geringen Choridmengen zunächst keinerlei Trübung, wohl aber bilden sich nach einiger Zeit außerhalb der Tropfen zuerst nur opalisierende, nach und nach jedoch immer trüber werdende Kreise, die nach einigen Stunden einen Durchmesser von 1 bis 2 cm annehmen können.

Ebenfalls charakteristisch, jedoch weniger empfindlich ist der Nachweis des Chlorions als Thallochlorid,[128] wobei freie Mineralsäuren zweckmäßig mit Natriumacetat abgestumpft werden. Aus verdünnteren Lösungen kristallisieren farblose Würfel, die auch durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden können, während aus konzentrierteren Lösungen kreuzförmige, im auffallenden Licht weiße, im durchgehenden fast schwarz erscheinende Rosetten ausfallen. Diese Reaktion zeichnet sich durch große Zuverlässigkeit und Einfachheit aus.

Als dritte charakteristische Kristallfällung wird dann noch das Kaliumchloroplatinat[129] angegeben, das nach Zusatz von Kaliumsulfat oder -nitrat und einer verdünnten Lösung von Platinsulfat erhalten wird, eine Reaktion, die auch zur Unterscheidung von Chloriden, Bromiden und Jodiden nebeneinander Verwendung finden kann.

Auch das Thallochloroplatinat[130] kann zur Erkennung des Chlorions dienen, wobei bei der Untersuchung zweckmäßig so verfahren wird, daß nach Zusatz von Thallochlorid noch eine Spur von Platinsulfat zugesetzt wird, worauf sich in Gegenwart von Chlorionen in überaus empfindlicher Reaktion zwar sehr kleine, aber gut ausgebildete Kristalle abscheiden.

---

[126] *J. Jung*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. I, **159**, 297 (1920).

[127] *Lüppo-Cramer*, Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide **5**, 249 (1909); Chem. Ztrbl. **1910 I**, 681.

[128] *Behrens-Kley*. Mikrochemische Analyse. S. 40, 172, 238. — *Huysse*, Atlas IV, 4. — Vgl. auch *F. Emich*, Lehrbuch. S. 184.

[129] *Behrens-Kley*, Mikrochemische Analyse. S. 173. — *F. Emich*, Lehrbuch. S. 184. — *W. Böttger*, Qualitative Analyse. 4. — 7. Aufl., Leipzig 1925. S. 359. — *Huysse*, Atlas I, 1.

[130] *H. Behrens*, Mikrochemische Analyse. Hamburg und Leipzig 1895. S. 124.

Auch geringe Mengen Chloride können in bekannter Weise mit Kaliumbichromat und konz. Schwefelsäure in das bei 116° siedende Chromylchlorid übergeführt werden, das dann in Wasser oder auch verdünnter Sodalösung aufgefangen und entweder nach *F. Emich*[131] als Silberchromat nachgewiesen oder nach *F. Feigl*[132] an der Violettfärbung von Diphenylcarbazidlösung erkannt werden kann, eine Reaktion, die bekanntlich auch beim Nachweis der Halogene nebeneinander wertvolle Dienste zu leisten imstande ist.

R. Montequi und *E. Otero*[133] berichten über einen schnellen Nachweis von Chloriden in Cyaniden, den sie entweder in der Weise führen, daß sie die Probe bei entsprechender Verdünnung des Cyanids (unter 0,5%) mit einer salpetersauren Lösung von Silbernitrat und Quecksilberoxyd versetzen und an der auftretenden Trübung noch 1% Chlorid im Cyanid erkennen können oder daß sie die Probe mit Zinkacetat schütteln, filtrieren und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit dem gleichen Reagens versetzen und dabei sogar noch 1‰ Chlorid im Cyanid an einer deutlich wahrnehmbaren Trübung nachzuweisen imstande sind.

Auf die Möglichkeit des Nachweises von Chlorionen in Form von freiem Chlor nach erfolgter Oxydation wurde schon früher hingewiesen.

In diesem Zusammenhang sei auf die altbekannte Reaktion auf freie Salzsäure im Magensaft von *A. Günzburg*[134] verwiesen, die auf der Phloroglucin-Vanillin-Probe von *Wiesner* und *Singer* beruht, deren Empfindlichkeitsgrenze mit 1 : 10000 bis 20000 angegeben wird und die von *F. A. Steemsma*[135] noch dadurch wesentlich empfindlicher (1 : 60000) gestaltet werden konnte, daß er das Phloroglucin durch Phlorhidzin ersetzte. Ebenfalls zum Nachweis von freier Salzsäure im Magensaft benützt *F. Simon*[136] eine Lösung von Guajakharz und Äthylnitrit in Alkohol, woraus bei Anwesenheit von freier Salzsäure zunächst ein grauweißer Ring gefällten Harzes entsteht, der nach kurzer Zeit blau, bei nur wenig Salzsäure grün gefärbt wird.

Zum Nachweis von Chlor (Halogenen) in organischen Verbindungen dienen ebenfalls eine Reihe schon aus der Makroanalyse bekannter Reaktionen. So die *Beilstein*sche Probe (s. Fußnote 116, S. 294), wobei allerdings beachtet werden muß, daß auch eine Reihe halogenfreier, aber stick-

[131] *F. Emich*, Lehrbuch. 2. Aufl., München 1926. S. 185.

[132] *F. Feigl*, Tüpfelreaktionen. 2. Aufl., Leipzig 1935. S. 276.

[133] *R. Montequi* und *E. Otero*, Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **30**, 564 (1932); Chem. Ztrbl. **1932 II**, 2491.

[134] *A. Günzburg*, Dtsch. Med.-Ztg. 8, 931 (1887); Chem. Ztrbl. **1887**, 1560.

[135] *F. A. Steemsma*, Biochem. Ztschr. 8, 210 (1908); Chem. Ztrbl. **1908 I**, 1488.

[136] *F. Simon*, Berl. Klin. Wchschr. **43**, 1431 (1906); Chem. Ztrbl. **1906 II**, 1883.

stoffhaltiger Substanzen (Harnstoff-, Pyridin- und Chinolinderivate) ebenfalls diese Flammenfärbung zeigen. Diese Probe wurde von *J. Piccard* und *F. de Montmolin*[137] abgeändert und auch zur Untersuchung leicht flüchtiger Stoffe verwertbar gemacht. Ebenfalls über eine Abänderung der *Beilstein*schen Probe berichtet *J. Stamm*,[138] der die Probeflüssigkeit oder auch die Substanzdämpfe mit einem *Beckmann*schen Zerstäuber in eine kleine Wasserstoffflamme bringt und mit Hilfe eines eingeführten Kupferdrahtnetzes, ähnlich wie *Piccard* und *Montmolin* (s. oben), an der auftretenden Grünfärbung der Flamme noch die Anwesenheit auch der geringsten Mengen Halogen erkennen kann. Bei den übrigen Methoden zum Nachweis des Chlors (der Halogene) in organischen Substanzen (oder auch unlöslichen Chloriden) wird das Chlor (die Halogene) zunächst in Chlorion (Halogenion) übergeführt und dann mit einer der bekannten Reaktionen nachgewiesen; der Aufschluß wird entweder mit Hilfe der *Lassaigne*schen Methode[139] durch Erhitzen mit Kalium- oder Natriummetall oder nach der Methode von *J. Liebig*[140] durch Glühen mit Ätzkalk oder auch Soda (*A. v. Baeyer*[141]) oder nach *J. Volhard*[142] durch Aufschließen mit Soda-Salpeter-Mischung oder schließlich nach *H. H. Pringsheim*[143] durch Oxydation mit Natriumsuperoxyd erreicht.

Quantitative Bestimmung kleiner Mengen (elementaren) Chlors.

Gasanalytische Bestimmungen von Chlor scheinen in der Literatur nicht auf, was weiter nicht wundernehmen kann, da ja diese Bestimmungen auch schon in der Makroanalyse nicht ganz einfach auszuführen sind. Auch gravimetrische Bestimmungen dieses Elements stehen in der Mikroanalyse kaum in Verwendung, da ja einerseits die direkte Fällung mit Silbernitrat bekanntlich nicht quantitativ verläuft und anderseits die Überführung in Chlorion nach einem der in der Makroanalyse gebräuchlichen Verfahren, wie etwa mit Hilfe von Ammoniak in der Wärme, Natriumarsenit in alkalischer Lösung oder auch überschüssiger schwefliger

---

[137] *J. Piccard* und *F. de Montmolin*, Helv. chim. Acta **6**, 1020 (1923); Chem. Ztrbl. **1924 I**, 499.

[138] *J. Stamm*, Pharmacia **3**, 1 (1923); Chem. Ztrbl. **1924 II**, 739.

[139] *Lassaigne*, Compt. rend. Acad. Sciences **16**, 387 (1843); Chem. Ztrbl. **1844**, 400.

[140] *J. Liebig*, Liebigs Ann. **1**, 201 (1832).

[141] *A. v. Baeyer*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1163 (1905), Anm.; Chem. Ztrbl. **1905 I**, 1246.

[142] *J. Volhard*, Liebigs Ann. **190**, 40 (1878); Chem. Ztrbl. **1878**, 156.

[143] *H. H. Pringsheim*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4244 (1903); **37**, 2155 (1904); **38**, 2459 (1905); **41**, 4267 (1908); Amer. chem. Journ. **31**, 386 (1904); Angew. Chem. **17**, 1454 (1904); Chem. Ztrbl. **1904 I**, 401; **1904 II**, 262; **1905 II**, 650; **1909 I**, 317; **1904 I**, 1427; **1904 II**, 1345.

Säure und Wasserstoffsuperoxyd und darauf folgender Abscheidung als Chlorsilber, bei kleinen Chlormengen jedenfalls mit Schwierigkeiten verbunden, sicherlich aber wesentlich umständlicher durchzuführen ist, als die Bestimmung auf maßanalytischem oder auch kolorimetrischem bzw. nephelometrischem Wege.

Dementsprechend nehmen auch diese Bestimmungsmethoden in der Literatur einen verhältnismäßig breiten Raum ein und besonders zahlreich sind die Arbeiten, die sich mit der Bestimmung von Chlor in Wässern beschäftigen, wobei im folgenden nur auf diejenigen eingegangen wird, welche in grundsätzlicher oder auch methodischer Hinsicht irgendwie Neues bringen.

Was die maßanalytischen Methoden anbelangt, so ist es selbstverständlich, daß die bekannte jodometrische Bestimmung auch bei kleinen Chlormengen herangezogen werden kann.

E. K. Rideal und *U. R. Evans*[144] weisen in einer Arbeit über einen elektrometrischen Indikator für oxydierende Stoffe darauf hin, daß die erhebliche depolarisierende Wirkung von geringen Mengen oxydierender Stoffe auf eine Elektrode zur Bestimmung kleinster Mengen Chlor (1 Teil in 10000000 Teilen) in Trink- und Gebrauchswässern und auch Abwässern verwendet werden kann, die mit Chlor, Hypochlorit (oder Ozon) behandelt wurden. Bezüglich der zur Ausführung erforderlichen Apparatur, ihrer Handhabung und der eingehenden Behandlung der theoretischen Grundlagen muß auf das Original verwiesen werden.

M. Hahn, F. Schütz und *S. Pavlides*[145] empfehlen, als Indikator bei der direkten Titration des Chlors in Trinkwasser an Stelle der Stärkelösung eine alkoholische Lösung von α-Naphthoflavon zu verwenden, wobei der Farbumschlag von Blau nach Rot erfolgt. *B. A. Skopintzew* und *F. J. Warfolomejewa*[146] bestimmen aktives Chlor in Naturwässern, die Nitrite und Eisenoxydsalze enthalten, ebenfalls jodometrisch und weisen darauf hin, daß bei einer Konzentration von 0,01 bis 0,5 mg N im Liter Wasser Nitrite nicht oxydierend auf Jodide wirken, wenn der p_H-Wert der Lösung über 4,5 liegt; dasselbe gilt auch für Fe(III)-salze in Mengen bis zu 5 mg je Liter. Dieser Wert wird durch Zusatz einer bestimmten Menge Acetatpufferlösung ($p_H = 4{,}5$) eingestellt. Dadurch wird die schädliche Wirkung von NO_2' und $Fe^{\cdot\cdot}$ beseitigt und darauf ein Verfahren zur Bestimmung in Naturwässern bei Anwesenheit von Nitriten und Ferrisalzen beschrieben. *M. Delépine*[147] führt den Nachweis von

[144] *E. K. Rideal* und *U. R. Evans*, Analyst **38**, 353 (1913); Chem. Ztrbl. **1913 II**, 991.

[145] *M. Hahn, F. Schütz* und *S. Pavlides*, Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. **108**, 439 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 I**, 3104.

[146] *B. A. Skopintzew* und *F. J. Warfolomejewa*, Ztschr. analyt. Chem. **88**, 97 (1932); Chem. Ztrbl. **1932 II**, 263.

[147] *M. Delépine*, Bull. Soc. chim. France (4), **27**, 283 (1920); Chem. Ztrbl. **1920 IV**, 112.

freiem Chlor in Kohlenoxychlorid in der Weise durch, daß er die Umsetzung des $COCl_2$ mit KJ durch Anwendung sehr verdünnter (0,1%iger) Jodkaliumlösungen vermeidet, die mit $COCl_2$ nicht mehr reagieren, so daß er an der ausgeschiedenen Jodmenge die Anwesenheit von Chlor erkennen und es bestimmen kann.

Zur Frage des Chlorens und Entchlorens beim Entkeimen von Trinkwasser stellen *K. Bauer*, *F. Noziczka* und *O. Stüber*[148] fest, daß bei Beibehaltung gleicher Arbeitsbedingungen noch Mengen von 0,1 bis 10 mg Cl/l in saurer Lösung mit verdünnter Methylorangelösung (120 mg/l) direkt titriert werden können; bei reinem Wasser, ferner Cl'-, NO_3'- und CO_2-haltigem Wasser, ergibt diese Methode die gleichen Werte wie die Kaliumjodid-Thiosulfat-Methode. Flußwasser bindet hingegen so große Mengen Chlor, daß die Methode nicht mehr anwendbar ist; Essigsäure, Milchsäure, Formaldehyd und Dextrose bedingen keinen Chlorverbrauch. Von Ammoniak werden drei, von Glykokoll sechs und von Phenol wechselnde Mengen Chlor gebunden und können mit Methylorange nicht, durch Thiosulfat nur zum Teil nachgewiesen werden. *L. W. Winkler*[149] bemerkt hierzu, daß durch Entfärbung von Methylrotlösungen (0,1 g in 10 ccm 1 n-NaOH gelöst und mit ausgekochtem Wasser auf einen Liter verdünnt) noch unter 0,05 mg/l freies Chlor in angesäuertem Wasser nachgewiesen werden können und die Reaktion durch Nitrite, Ferrosalze und angreifbare organische Stoffe, die durch die Chlorierung entfernt werden, nicht, wohl aber durch Manganite gestört wird. *I. M. Korenman*[150] teilt mit, daß die nach den Angaben *L. W. Winklers*[149] hergestellte Methylrotlösung je nach dem verwendeten Handelspräparat verschiedene Titer aufweisen kann und es daher notwendig ist, diese mit einer jodometrisch gestellten Chlorlösung zu überprüfen und zu bestimmen, wobei der Autor als Endpunkt der Titration eine nach 5 Minuten nicht mehr verschwindende Rosafärbung annimmt; die für die Rosafärbung des gleichen Wasservolumens erforderliche Methylrotmenge wird durch Blindversuch ermittelt und bei der Berechnung in Abzug gebracht. Auch Methylorangelösungen in der Stärke von zirka 0,001 molar können nach ihm dazu verwendet werden und bieten den Vorteil gegen Methylrotlösungen, daß die Entfärbung gegen Ende der Titration dabei nicht verzögert wird. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Arbeit von *F. Zaripensky*[151] über die Methoden der maßanalytischen Chlorbestimmung in der Milch

[148] *K. Bauer*, *F. Noziczka* und *O. Stüber*, Abh. Gesamtgeb. Hyg., Heft **1**, (1928); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 2857.

[149] *L. W. Winkler*, Pharmaz. Zentralhalle **74**, 194 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 3759.

[150] *I. M. Korenman*, Mikrochemie **19**, 144 (1936); Chem. Ztrbl. **1936 II**, 2588.

[151] *F. Zaripensky*, Milchwirtschaftl. Ztrbl. **53**, 13 (1924); Chem. Ztrbl. **1924 I**, 2748.

hingewiesen, der darin eine zusammenfassende Erörterung an Hand des Schrifttums gibt. *J. T. Keister*[152] weist übrigens darauf hin, daß die auf der Jodstärkereaktion aufgebaute Methode von *E. Rupp* zum Nachweis von Chlor in Milch nach Desinfektionsmaßnahmen, wie sie in der Milchwirtschaft gebräuchlich sind, nur mit Vorsicht zu bewerten ist, weil auch Kupfer, das normalerweise fast immer in kleinsten Mengen in der Milch vorhanden ist, dieselbe Reaktion gibt.

Auch die Zahl der Arbeiten, in denen die Bestimmung kleiner Chlormengen auf *kolorimetrischem* Wege behandelt werden, ist nicht gering. So benützt *M. Hahn*[153] dazu die Jodkaliumstärkereaktion, um bei seiner vereinfachten Methode zur Bestimmung der gasförmigen Verunreinigungen in der Fabriksluft das Chlor nachzuweisen.

I. W. Ellms und *S. J. Hauser*[154] verwenden hingegen das o-Tolidin als Reagens zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen freien Chlors, da die Jodstärkemethode bei geringeren Gehalten als 0,3 Teilen Cl in 1000000 Teilen Wasser versagt. Sie verbessern diese *Phelps*sche Methode, indem sie nicht in essigsaurer, sondern in salzsaurer Lösung arbeiten. Die erhaltenen gelben bis grünen Färbungen werden mit gleichzeitig angesetzten Chlorstandardlösungen kolorimetrisch verglichen. Um die Veränderlichkeit dieser Vergleichslösungen auszuschalten, werden solche aus Kupfersulfat und Kaliumbichromat angegeben, die bei geeigneter Verdünnung beständige und entsprechende Farblösungen geben. Sie[155] berichten auch über den Einfluß von Ferrisalzen und Nitriten auf den Nachweis von freiem Chlor nach der o-Tolidin- und Jodstärke-Methode; diese können in größeren Mengen einen Gehalt an Chlor und Hypochlorit vortäuschen. Die Autoren verwenden bei deren Anwesenheit eine schwefelsaure o-Tolidinlösung, wodurch allerdings auch die Empfindlichkeit gegenüber Chlor bedeutend herabgesetzt wird. Die Erfassungsgrenzen werden für diese o-Tolidinmethode bei Ferrisalzen zu 1 : 1000000, bei Nitriten zu 0,1 : 1000000 und bei der Jodstärkemethode zu 0,2 bzw. 0,01 : 100000 angegeben. Zu dieser Art der Bestimmung mit o-Tolidin weist *O. Forsberg*[156] darauf hin, daß 0,4 mg Fe/l und 0,3 mg Mn/l bei völliger Abwesenheit von Chlor einen Gehalt von 0,07 mg Cl/l vortäuschen. Bei Abwesenheit von Mangan wird aber selbst durch Mengen bis zu 10 mg Fe/l die

[152] *J. T. Keister*, Amer. Journ. publ. Health **15**, 781 (1925); Ber. ges. Physiol. **34**, 141 (1926); Chem. Ztrbl. **1926 I**, 3513.

[153] *M. Hahn*, Gesundh. Ing. **31**, 693 (1908); Chem. Ztrbl. **1909 I**, 214.

[154] *I. W. Ellms* und *S. J. Hauser*, Ind. Engin. Chem. **5**, 915, 1030 (1913); Journ. Soc. chem. Ind. **32**, 1125 (1913); Chem. Ztrbl. **1914 I**, 72.

[155] *I. W. Ellms* und *S. J. Hauser*, Ind. Engin. Chem. **6**, 553 (1914); Chem. Ztrbl. **1914 II**, 506.

[156] *O. Forsberg*, Journ. Amer. Water Works Assoc. **15**, 706 (1926); Chem. Ztrbl. **1926 II**, 1087.

Reaktion noch nicht ausgelöst, während bereits geringste Spuren Mangan die täuschende Färbung hervorzurufen imstande sind (vgl. dazu auch: *W. V. D. Tiedeman*[157]). *L. E. Porter*[158] benützt dieselbe Reaktion zum Nachweis und zur Bestimmung von freiem Chlor in Luft und betont, daß sie bei gleicher Genauigkeit wesentlich rascher durchzuführen ist als die jodometrische Methode. Auch *E. S. Hopkins*[159] gibt an, daß Mangan, und zwar sowohl als Permanganat als auch als Hydroxyd, eine Gelbfärbung des o-Tolidins hervorruft und führt die Ursache darauf zurück, daß von Hydroxyden lose gebundener Sauerstoff wieder in reaktionsfähiger Form abgegeben wird, der dann die Färbung bedingt, wozu bereits Mangangehalte von der Größenordnung $1 : 10^6$ bis $1 : 10^7$ genügen. *F. R. McCrumb*[160] berichtet über die Beseitigung von Fehlern bei der o-Tolidinmethode, die er dadurch verbessert, daß er durch Anwendung von geätzten Gläsern die Reflexe vermeidet, die sonst beim Vergleich der Lösungen im Komparator nach dem *Walpoole*schen Prinzip auftreten. Den durch Mangan-, Eisen- und Nitritionen bedingten Fehlern mißt er keine so große Bedeutung bei, weil sie erst bei Konzentrationen dieser Ionen auftreten, die im gewöhnlichen Wasser im allgemeinen nicht angetroffen werden, wohl aber ist die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration von Bedeutung, die, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, genau eingehalten werden muß. Zur Herstellung des Reagens löst er 1 g o-Tolidin in 750 ccm verdünnter HCl (200 ccm konz. HCl in 750 ccm H_2O) und verdünnt mit Wasser auf 1000 ccm. Damit sind Trink-, Fluß- und Abwässer analysierbar und die Acidität reicht praktisch für alle Fälle aus, wobei $[H^{\cdot}]$ nicht über $p_H = 2{,}0$ sein soll. Bei Abwässern verschwindet übrigens die Färbung schneller als bei Trinkwasser. Bezüglich der Zeiten, während der das Farbmaximum erreicht wird, der Herstellung und Lichtbeständigkeit von Standardfärbungen sowie der Temperaturabhängigkeit der Farbbildung muß auf das Original verwiesen werden. Vgl. dazu auch *C. E. Roake*,[161] der die Herstellung des o-Tolidinreagens in der Weise vornimmt, daß er zunächst 1 g o-Tolidin mit zirka 236 ccm konz. HCl behandelt, mit H_2O auf 500 ccm verdünnt, filtriert und auf 1000 ccm auffüllt. *K. Volz*[162] beschreibt die Bestimmung des aktiven Chlors in Bleichlaugen mit dem

[157] *W. V. D. Tiedeman*, Journ. Amer. Water Works Assoc. **15**, 391 (1926); Chem. Ztrbl. **1926 II**, 90.

[158] *L. E. Porter*, Ind. Engin. Chem. **18**, 730 (1926); Chem. Ztrbl. **1926 II**, 1304.

[159] *E. S. Hopkins*, Ind. Engin. Chem. **19**, 744 (1927); Chem. Ztrbl. **1927 II**, 1604.

[160] *F. R. McCrumb*, Journ. New England Water Works Assoc. **41**, 386 (1927); Chem. Ztrbl. **1928 I**, 1568.

[161] *C. E. Roake*, Ind. Engin. Chem. **17**, 257 (1925); Chem. Ztrbl. **1925 I**, 2584.

[162] *K. Volz*, Ztschr. ges. Textilind. **31**, 480, 496 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 II**, 1153.

von der chemischen Fabrik Pyrgos G. m. b. H., Radebeul, in den Handel gebrachten Chlorometer und vergleicht die Ergebnisse mit den alten, bekannten Verfahren. *N. J. Howart*[163] empfiehlt in seiner Arbeit über neue Ansichten bzgl. der Wasserchlorung zum Chlornachweis bei der Chlorung mit Chlor, Chloramin, und der doppelten Chlorung ebenfalls o-Tolidin. *C. S. Boruff, S. J. Vellenga* und *R. H. Phelps*[164] bezeichnen als die schnellste und verläßlichste Methode zur Herstellung des o-Tolidinreagens die von *E. J. Theriault* [Publ. Health. Rep. 42, 670, (1927)] angegebene, wobei 1 g o-Tolidin in 100 ccm konz. HCl gelöst wird. *L. H. Enslow*[165] gibt ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Korrektur für die bei der Restchlorbestimmung mit o-Tolidin durch Mangan bedingten Fehler an, den *H. W. Adams* und *A. M. Buswell*[166] in der Weise direkt zu vermeiden suchen, daß sie höherwertige Mangansalze in saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd zu Manganosalzen reduzieren, die mit o-Tolidin nicht mehr reagieren, wobei über das Verhalten der Mangansalze bei dieser Reaktion in bezug auf verschiedenes p_H und die Berechnung des Restchlorgehaltes auf das Original verwiesen werden muß. Auch *R. D. Scott*[167] berichtet über die Vermeidung der durch Mangan und Nitrit verursachten Fehler beim Arbeiten mit o-Tolidin und verweist besonders darauf, daß durch das Wasserstoffsuperoxyd nicht nur Manganisalze und Nitrite unschädlich gemacht, sondern dabei auch erhebliche Mengen Restchlor (bei Mengen unter 0,1 mg Cl/l das gesamte Restchlor) beseitigt werden. Es muß daher in Gegenwart von noch größeren Mengen als 0,3 mg/l Nitritstickstoff das Restchlor mit Stärkelösung ermittelt werden, eine Reaktion, die bei p_H-Werten über 4,2 weder von Mangan noch von Nitrit beeinflußt wird und deren Empfindlichkeit durch einen größeren Stärkezusatz und Abkühlen bis auf 0,02 mg Cl/l gesteigert werden kann. *L. L. Jenne* und *H. R. Welsford*[168] versuchen übrigens bei Anwesenheit von Nitriten deren störenden Einfluß durch Zusatz einiger Tropfen Thiosulfatlösung auszuschalten (s. auch *L. Goldenberg*, Fußnote 176, S. 305). *W. S. Dawis* und *C. B. Kelly*[169] geben ferner an, daß

[163] *N. J. Howart*, Journ. Amer. Water Works Assoc. **19**, 546 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 II**, 95.

[164] *C. S. Boruff, S. J. Vellenga* und *R. H. Phelps*, Journ. Amer. Water Works Assoc. **20**, 404 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 II**, 2393.

[165] *L. H. Enslow*, Water Works Severage 78, 183 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 1731.

[166] *H. W. Adams* und *A. M. Buswell*, Journ. Amer. Water Works Assoc. **25**, 1118 (1933); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 262.

[167] *R. D. Scott*, Journ. Amer. Water Works Assoc. **26**, 634 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 II**, 2572.

[168] *L. L. Jenne* und *H. R. Welsford*, Ind. Engin. Chem. **23**, 32 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 I**, 2246.

[169] *W. S. Dawis* und *C. B. Kelly*, Journ. Amer. Water Works Assoc. **26**, 757 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 II**, 2572.

die o-Tolidinlösung durch Licht in 6 Wochen entfärbt und in 2 Monaten bereits unbrauchbar wird, während die Kupfersulfat-Kaliumbichromat-Vergleichslösung nach erst 7 Monaten fehlerhaft wird, weshalb zweckmäßigerweise die Lösungen stets im Dunkeln aufzubewahren sind. Über den Einfluß der Temperatur und des Lichtes vgl. auch *N. J. Howard* und *R. E. Thompson*[170] ebensowie *F. R. McCrumb* und *W. R. Kenny*.[171] *D. Tarvin, H. R. Todd* und *A. M. Buswell*[172] suchen vergeblich nach einem geeigneteren Reagens als o-Tolidin zur Bestimmung von freiem Chlor und berichten ebenfalls über die Einflüsse von Nitrit, Ferriionen und Mangansalzen. Auch *S. D. Sunawala* und *K. R. Krishnaswami*[173] beschäftigen sich mit dieser Reaktion und teilen mit, daß das Maximum der Farbstärke bei 20° nach 35 bis 40 Minuten, bei 30° bereits nach 10 bis 25 Minuten erreicht wird und daß mehr als 0,3 mg Fe/l und kleine Nitritmengen bereits ihren störenden Einfluß geltend machen. *A. E. Griffin*[174] gibt einen Überblick über die störenden Einflüsse bei der Restchlorbestimmung mit o-Tolidin durch Eisen, Mangan, Nitrit und organische Substanzen und deren Behebung. *R. D. Scott*[175] beschreibt die Herstellung einer verbesserten Vergleichslösung für diese Methode, wozu er eine mit Phosphatpufferlösung vom $p_H = 6{,}5$ verdünnte Lösung von 0,25 g $K_2Cr_2O_7$ und 0,75 g K_2CrO_4 auf 1 l Wasser verwendet, die hinsichtlich Farbtönung im Bereiche von 0,01 bis 3,0 mg Cl/l der o-Tolidinfärbung entspricht. *L. Goldenberg*[176] untersucht in eingehender Weise die o-Tolidinreaktion stufenphotometrisch, wodurch sich schon durch den Wegfall von Standard-Vergleichslösungen wesentliche Vorteile ergeben und führt auch die Arbeitsbedingungen an, die zur Vermeidung der durch die Anwesenheit von Ferriionen, Manganisalzen und Nitriten bedingten Störungen einzuhalten sind. *A. F. Griffin*[177] weist ferner darauf hin, daß von den drei Methoden zur Bestimmung von gebundenem und freiem Chlor — Jodstärkemethode, Thiosulfattitration und kolorimetrische Bestimmung mit o-Tolidin — letztere die empfind-

[170] *N. J. Howard* und *R. E. Thompson*, Journ. New England Water Works Assoc. **40**, 276 (1926); Chem. Ztrbl. **1927 I**, 1199.

[171] *F. R. McCrumb* und *W. R. Kenny*, Journ. New England Water Works Assoc. **42**, 410 (1928); Chem. Ztrbl. **1929 I**, 1037.

[172] *D. Tarvin, H. R. Todd* und *A. M. Buswell*, Journ. Amer. Water Works Assoc. **26**, 1645 (1934); Chem. Ztrbl. **1935 I**, 3024.

[173] *S. D. Sunawala* und *K. R. Krishnaswami*, Journ. Indian Inst. Science, Ser. A **17**, 141 (1934); Chem. Ztrbl. **1935 I**, 3454.

[174] *A. E. Griffin*, Journ. Amer. Water Works Assoc. **27**, 888 (1935); Chem. Ztrbl. **1936 I**, 1076.

[175] *R. D. Scott*, Water Works Severage **82**, 399 (1935); Chem. Ztrbl. **1936 I**, 1076.

[176] *L. Goldenberg*, Mikrochemie **18**, 235 (1935); Chem. Ztrbl. **1936 I**, 4343.

[177] *A. E. Griffin*, Amer. Journ. publ. Health Nation's Health **26**, 719 (1936); Chem. Ztrbl. **1936 II**, 1982.

lichste ist, ferner dauerhafte Standardlösungen nach *Ellms* und *Hauser* (s. Fußnote 154, S. 302) hergestellt werden können und daß die bei längerem Stehen der o-Tolidinlösung auftretende Dunkelfärbung keinen Einfluß auf die Empfindlichkeit hat, da sie nur durch Verunreinigungen hervorgerufen wird. *W. F. Elvidge*[178] bemerkt übrigens in seiner Arbeit „Über Nitrate in Milch", daß die o-Tolidinprobe zum Nachweis von freiem Chlor in Milch, selbst bei einem Gehalt von 0,1% Cl_2, völlig versagt. *H. Klut*[179] beschreibt in seiner Arbeit: „Nachweis, Bestimmung und Bedeutung des freien Chlors und der Hypochlorite in Wasser" den qualitativen Nachweis von freiem Chlor mit Jodkalistärke, o-Tolidin und Dimethyl-p-phenylendiamin sowie die quantitative Bestimmung mit o-Tolidin und Benzidin. *K. Alfthan*[180] berichtet über ein neues Reagens zur Bestimmung kleiner Mengen von freiem Chlor und benützt dazu Dimethyl-p-phenylendiaminhydrochlorid und vergleicht die entstandene Rotfärbung mit einer Standardlösung von Methylrot, wobei er eine Empfindlichkeit von 0,01 mg Cl_2/l findet. *W. M. Kolitschewa* und *R. Teiss*[181] haben zwei Methoden zur Bestimmung von Chlor in Luft untersucht, und zwar die o-Tolidinmethode nach *Porter* (s. Fußnote 158, S. 303) und die p-Amidodimethylanilinmethode von *K. Alfthan*,[180] und finden dabei, daß erstere bei sehr kleinen Konzentrationen von Chlor (bis 0,005 mg Cl/l Luft) genaue Ergebnisse gibt, aber den Nachteil der Unbeständigkeit der Farbe zeigt, so daß sofort nach Probeentnahme kolorimetriert werden muß, während die zweite Methode für kleinere Chlorkonzentrationen sehr gut brauchbar ist (Konzentrationen zwischen 0,003 bis 0,015 mg Cl/l Wasser eignen sich besonders); größere Mengen Chlor als 2 mg/l sind damit nicht mehr bestimmbar. Als Nachteil dieser Methode wird ihre Unspezifität und eine gewisse Lichtempfindlichkeit angegeben. *S. Aselmi* und *A. Calo*[182] prüfen ebenfalls zur schnellsten und sichersten Bestimmung des Chlorgehaltes in gechlorten Wässern verschiedene kolorimetrische Methoden und halten für sehr kleine Mengen Chlor für die geeignetste die o-Tolidinmethode, mit der noch bis zu 0,02 mg/l gut ermittelt werden können, wobei sie als Farbskala Kupfersulfat- und Kaliumbichromatlösungen verwenden; für größere Chlormengen ziehen sie hingegen die jodometrische Titration vor. Auch *R. G.*

[178] *W. F. Elvidge*, Analyst **59**, 170 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 2991.

[179] *H. Klut*, Kl. Mitt. Ver. Wasserversorg. Abwässerbeseitig. **3**, 184 (1927); Chem. Ztrbl. **1927 II**, 1879.

[180] *K. Alfthan*, Finska Kemistsamfundets Medd. **36**, 109 (1927); Chem. Ztrbl. 1928 **I**, 1306; Journ. Amer. Water Works Assoc. **20**, 407 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 II**, 2393.

[181] *W. M. Kolitschewa* und *R. Teiss*, Hygiene, Gefahrlosigkeit u. Batologie der Arbeit (russ.) **4**, 50 (1930); Mikrochemie **9**, 185 (1931).

[182] *S. Aselmi* und *A. Calo*, Annali Chim. appl. **20**, 410 (1930); Chem. Ztrbl. **1931 I**, 2246.

Harry und *E. A. Rudge*[183] berichten in ihrer Arbeit: „Benzidin und Tolidin als Reagenzien in der Analyse" über deren Verwendungsmöglichkeit zur Chlorbestimmung. Ebenso benützt *C. Brown*[184] diese Reaktion zum Nachweis von Chlor in Papier. *W. Olszewski* und *H. Radestock*[185] geben in ihrer Arbeit: „Feststellung von freiem Chlor im Trink- und Badewasser" eine neue Vorschrift zur Herstellung von Benzidin- und haltbaren Jodkalistärkelösungen an, wobei von ersterer zunächst durch Verreiben von 40 g Benzidin mit 40 ccm Wasser ein inniger Brei bereitet wird. Dieser ergibt, mit 750 ccm Wasser, dann mit 50 ccm reiner HCl ($d = 1{,}19$) versetzt und auf 1 l mit Wasser aufgefüllt, nach eventuellem Filtrieren eine Stammlösung, von der dann das eigentliche Reagens in der Weise bereitet wird, daß entsprechend der Carbonathärte des zu untersuchenden Wassers eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter Stammlösung mit einer bestimmten Anzahl Kubikzentimeter 1 n-HCl versetzt und zu 1 l mit Wasser aufgefüllt werden (Tabelle der zueinander gehörigen Werte s. Original). Zur Bereitung einer haltbaren Jodkalistärkelösung verfahren sie so, daß 10 g lösliche Stärke mit 50 ccm H_2O gut verrieben werden und der Brei in 0,75 l vorher ausgekochtes, destilliertes Wasser gebracht wird; nach kurzem Aufkochen und Abkühlen wird eine Lösung von 40 g Kaliumjodid in 55 ccm H_2O zugegeben, mit etwa 3 ccm 1 n-Natronlauge versetzt, bis Lackmuspapier eben schwach gebläut wird, und auf 1 l aufgefüllt. Auf diese Weise wird eine Stärkelösung erhalten, deren Haltbarkeit nicht begrenzt ist. *E. J. Conway*[186] benützt zur Mikrobestimmung von Chloriden besonders im Blut, Urin und Geweben den Nachweis und die Bestimmung als freies Chlor, indem er zunächst die Chloride mit saurer Permanganatlösung zu Chlor oxydiert und dann dieses bis zu einem Gehalt von 35 γ Chlorion nach Umsetzen mit Kaliumjodid mit 0,05 n-Natriumthiosulfatlösung titriert, bei einem Gehalt von 35 bis 7 γ Chlorion direkt kolorimetrisch mit „Graulösung"[187] und bei einem Gehalt unter 7 γ oder auch

[183] *R. G. Harry* und *E. A. Rudge*, Journ. Soc. chem. Ind. **51**, Transact. 64 (1932); Chem. Ztrbl. **1932 II**, 2850.

[184] *C. Brown*, Wld. Paper Trade Rev. 1933, Sond.-Nr. 28—30; Paper-Maker and British Paper Trade Journ. **85**, Transact. 105; Chem. Ztrbl. **1933 I**, 3825.

[185] *W. Olszewski* und *H. Radestock*, Pharmaz. Zentralhalle **68**, 733 (1927); Chem. Ztrbl. **1928 I**, 392; vgl. auch Fußnote 119, S. 295.

[186] *E. J. Conway*, Biochemical Journ. **29**, 2221 (1935); Chem. Ztrbl. **1936 II**, 1585.

[187] Vgl. dazu *A. Thiel* und *R. Diehl*, Marburger Sitzungsber. **67**, 11 (1932); Chem. Ztrbl. **1932 II**, 743. — *A. Thiel* und *W. Thiel*, Chem. Fabrik **5**, 409 (1932); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 2142. — *A. Thiel*, Ztschr. Elektrochem. u. angew. physikal. Chem. **38**, 621 (1932); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 3470. — *A. Thiel*, *R. Diehl* und *O. Peter*, Fortschritte der Absolutkolorimetrie mit Hilfe der Graulösung, Marburger Sitzungsber. **68**, 85 (1933); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 3238. — *L. Heilmeyer*, Klin. Wchschr. **12**, 834 (1933); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 254. — *A. Thiel*, Klin. Wchschr. **12**, 1144 (1933); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 2455.

unter 35 γ Chlorion kolorimetrisch mit Stärkelösung bestimmt. *G.-A. Le Roy*[188] teilt übrigens zum Nachweis von freiem Chlor in Trinkwässern ein Anreicherungsverfahren durch Ausfrieren mit, da nach ihm 0,05 mg/l freies Chlor mit der Jodstärke nicht mehr erkannt werden können, wobei das Wasser auf zirka den 50. Teil seines ursprünglichen Volumens konzentriert wird: dadurch wird es noch möglich, 0,0005 mg aktives Chlor im Liter Wasser nachzuweisen, eine Methode, die sowohl für die qualitative als auch für die quantitative Untersuchung gute Dienste leisten kann.

Zur Untersuchung und schnellen quantitativen Bestimmung von aktiven, sehr verdünnten Mengen Chlor in Wasser arbeitet *L. Leroux*[189] eine Methode aus, die zum Nachweis von 0,005 bis 0,7 mg/l freiem Chlor geeignet ist, und verfährt dabei in der Weise, daß er durch Zufügen eines Kaliumbromidkristalls zu 50 ccm der zu untersuchenden Lösung eine äquivalente Menge Brom in Freiheit setzt, diese in essigsaurer Lösung mit dem von *Dèniges* und *Chelle* (s. Fußnote 110, S. 293) angegebenen Reagens (entfärbter Fuchsinlösung) umsetzt und die gegen organische Substanzen und Nitrate sehr beständige Violettfärbung mit Standardlösungen von Kaliumpermanganat vergleicht.

J. Pinkhof[190] schließlich bestimmt kleine Mengen Chlor in Jod dadurch, daß er die Beobachtung verwertet, daß bereits kleine Mengen Chlor mit Natriumthiosulfat nachweisbare Mengen Sulfat geben, während dies bei Jod nicht der Fall ist. Die Menge des gebildeten Sulfates bestimmt er dann nach Überführung in Bariumsulfat durch Vergleich mit Testproben und kann auf diese Weise bei einem Gehalt zwischen $^1/_8$ bis 2% Chlor im Jod die Chlorbestimmung recht genau durchführen. Bei einem geringeren Chlorgehalt als $^1/_8$% bleibt die Reaktion aus, während bei über 2% Chlor der Bariumsulfatniederschlag so grobkörnig anfällt, daß dadurch die Beurteilung schwierig wird.

Quantitative Bestimmung des Chlorions.

Auch hier wird auf die einschlägigen Arbeiten nicht eingegangen, welche von *A. Benedetti-Pichler* bereits in seinen Referaten: Fortschritte der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1926, sowie in: *G. Klein-R. Strebinger*, Fortschritte der Mikrochemie, Wien 1928, S. 351 bis 354, und Mikrochemie 4, 204 bis 206 (1926) angeführt wurden.

Zur *gravimetrischen* Bestimmung des Chlorions wird meist das Silberchlorid als Bestimmungsform zur Anwendung gebracht, das im Filter-

[188] *G.-A. Le Roy*, Compt. rend. Acad. Sciences **162**, 327 (1916); Chem. Ztrbl. **1916 II**, 31.

[189] *L. Leroux*, Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 1225 (1934); Chem. Ztrbl. **1935 II**, 2990.

[190] *J. Pinkhof*, Pharmac. Weekbl. **55**, 236 (1918); Chem. Ztrbl. **1918 I**, 866.

röhrchen, Filtertiegel, Filterbecher oder auch mit dem Filterstäbchen abgetrennt und nach dem Trocknen bei rund 110° zur Wägung gebracht wird, eine Bestimmung, die auch bei Anwesenheit von nur verhältnismäßig geringen Chlormengen im allgemeinen keinerlei Schwierigkeiten bereitet.

So weist *E. Hairs*[191] darauf hin, daß der Nachweis kleiner Cl'-Mengen mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberoxydulcyanid versagt, da selbst bei einem Chlorgehalt von bis zu 10% beim Umschütteln die ursprünglich entstandene Trübung wieder verschwindet. *W. Pond*[192] kann hingegen bei der Analyse von Zinksulfat geringe Mengen vorhandenen Chlors durch direkte Fällung als Silberchlorid bestimmen. Nach *H. D. K. Drew*[193] bereitet die Chlorbestimmung in organischen Tellur-Platin-Verbindungen nach Aufschluß (*Carius*-Methode) keine Schwierigkeiten und in Ammoniak- und organischen Amminkomplexverbindungen des Platins und Iridiums bestimmen *H. D. K. Drew, H. J. Tress* und *G. H. Wyatt*[194] das Chlor entweder nach Aufschluß durch Na_2CO_3-$NaNO_3$-Schmelze im Filtrat vom Platin bzw. Iridium durch Fällen mit $AgNO_3$ in konz. HNO_3 oder nach der Mikro-*Carius*-Methode. *C. G. Daubney*[195] benützt zur Ermittlung kleiner Mengen Chlor in handelsüblichem Benzaldehyd eine *Richardson*-Lampe, in der er ihn im chlorfreien Luftstrom verbrennt und die Verbrennungsprodukte über erhitzte Silbergaze leitet; das gebildete Chlorsilber wird nach dem Lösen in konz. Ammoniak mit Salpetersäure gefällt und als Chlorsilber ausgewogen [vgl. dazu auch: Berichte von Schimmel u. Co. (s. Fußnote 355 und 356, S. 338 und 339), *K. Rübke* (s. Fußnote 358, S. 339) und *F. Utz* (s. Fußnote 357, S. 339)].

Zur quantitativen Bestimmung von Chloriden in Blut enteiweißt zunächst *B. Oppler*[196] mit Metaphosphorsäure und bestimmt dann die Chloride entweder gravimetrisch als Silberchlorid oder elektrolytisch, indem das zunächst abgeschiedene Silberchlorid in Cyankaliumlösung gelöst, elektrolysiert und das erhaltene Silber nach Überführung in Silbernitrat mit $^1/_{20}$ n-Rhodanlösung bestimmt wird. Vgl. dazu *R. Strebinger* und *J. Pollak*,[197] welche bei der Chlor-Brom-Bestimmung aus der Lösung

---

[191] *E. Hairs*, Journ. Pharmac. Belg. **10**, 267 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 I**, 2633.

[192] *W. Pond*, Chem.-Analyst **21**, 11 (1932); Chem. Ztrbl. **1932 II**, 900.

[193] *H. D. K. Drew*, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1790; Chem. Ztrbl. **1935 I**, 1028.

[194] *H. D. K. Drew, H. J. Tress* und *G. H. Wyatt*, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1787; Chem. Ztrbl. **1935 II**, 406.

[195] *C. D. Daubney*, Analyst **60**, 29 (1935); Chem. Ztrbl. **1935 I**, 2412.

[196] *B. Oppler*, Ztschr. physiol. Chem. **70**, 198 (1910); Chem. Ztrbl. **1911 I**, 685.

[197] *R. Strebinger* und *J. Pollak*, Mikrochemie **3**, 38 (1925); Chem. Ztrbl. **1925 II**, 1701.

des Silberhaloidniederschlages in Cyankalium das darin enthaltene Silber elektrolytisch quantitativ zur Abscheidung bringen. *K. W. Sindall* und *W. Bacon*[198] verfahren zur Bestimmung von Chlor und Chloriden in der Weise, daß sie aus der eventuell vorher filtrierten Lösung in salpetersaurem Wasser mit $AgNO_3$ fällen, nach Absitzen des Niederschlages über Nacht die klare, überstehende Flüssigkeit abhebern, den Niederschlag in verdünntem Ammoniak lösen, nach dem Kochen mit HNO_3 fällen, filtrieren, trocknen und wägen. *M. Dellaville* und *D. Broun*[199] berichten über die Bestimmung von Chlor in Organen und Blut, daß die Titration bei Gegenwart von Kaliumchromat (nach *Volhard*) nicht genügt und arbeiten nach einer modifizierten *Carius*-Methode, indem sie das biologische Material in Gegenwart einer salpetersauren Lösung von Silbernitrat mit rauchender Salpetersäure zerstören und das Silberchlorid wägen.

Auch auf *titrimetrischem* Wege können durch Anwendung entsprechend verdünnter Maßflüssigkeiten von bekanntem Gehalt noch Mikromengen von Chlorionen erfaßt und bestimmt werden. Dazu werden in erster Linie die argentometrischen Methoden zur Anwendung gebracht, wobei allerdings bei der Bestimmung geringer Chloridmengen eine Reihe von Fehlermöglichkeiten in Erscheinung treten können, die in der Makroanalyse keine Rolle spielen.

So berichtet bereits *J. v. d. Bos*,[200] daß bei der Chloridbestimmung im Trinkwasser beim Titrieren sehr verdünnter Chlorlösungen leicht große Fehler unterlaufen können, wenn nicht nach Eintreten der Silberchromatfärbung mit einer Chloridlösung von bekanntem Gehalt wieder bis zur Gelbfärbung zurücktitriert wird. *M. Lombard*[201] weist ebenfalls darauf hin, daß bei der Bestimmung sehr geringer Chloridmengen in Wasser erhebliche Fehler auftreten können, die er in der Weise auszuschalten sucht, daß er eine entsprechend verdünnte Kochsalzlösung als Vergleichsflüssigkeit verwendet und den Kohlendioxydgehalt der Flüssigkeiten, der gleichfalls die Ergebnisse beeinflußt, durch vorheriges Auskochen unschädlich macht. *I. M. Kolthoff*[202] macht darauf aufmerksam, daß bei der Chlorbestimmung in Trinkwasser nach *Fr. Mohr* auch die Menge des Indikators von Einfluß ist, den er durch Verwendung einer Vergleichslösung und Bestimmung eines Korrekturwertes ausschaltet; er zeigt auch

---

[198] *K. W. Sindall* und *W. Bacon*, Analyst **39**, 20 (1914); Chem. Ztrbl. **1914 I**, 824.

[199] *M. Dellaville* und *D. Broun*, Bull. Soc. Chim. biol. **9**, 621 (1927); Chem. Ztrbl. **1927 II**, 720.

[200] *J. v. d. Bos*, Pharmac. Weekbl. **44**, 1425 (1907); Chem. Ztrbl. **1908 I**, 554.

[201] *M. Lombard*, Bull. Soc. chim. France (4), **13**, 1006 (1913); Chem. Ztrbl. **1914 I**, 70.

[202] *I. M. Kolthoff*, Pharmac. Weekbl. **54**, 612 (1917); Chem. Ztrbl. **1917 II**, 425.

weiters, daß die Titrationsmethode innerhalb der p_H-Bereiche: $C_H = 5 \cdot 10^{-7}$ und $C_H = 10^{-11}$ noch ausführbar ist, wobei eine zu stark saure Reaktion durch Bicarbonat- oder MgO-Zusatz aufgehoben werden kann. Durch Na_2HPO_4 wird der Umschlag undeutlich und auch ein gewisser Gehalt der Flüssigkeit an NH_4^+ wirkt störend. *Kolthoff* stellt auch die irrtümliche Annahme *L. W. Winklers*[203] richtig, daß der erforderliche Überschuß an Silbernitrat von der Chloridmenge abhängig sei, was nach seinen Versuchen nicht zutrifft. *R. Zsigmondy* und *R. Heyer*[204] ermitteln den Gehalt an freier Salzsäure neben kolloidaler Kieselsäure, indem sie entweder direkt mit 0,01 n-NaOH und Methylorange als Indikator titrieren oder nach erfolgter Neutralisation mit Natronlauge den Chloridgehalt mit 0.01 n-$AgNO_3$-Lösung ermitteln und dabei noch leicht 4 γ Cl in 1 ccm Flüssigkeit nachweisen können. Noch geringere Mengen Chlor lassen sich in der kolloiden SiO_2 durch Destillation mit H_2SO_4 und nephelometrische Bestimmung mit Silbernitrat nach *T. W. Richards* und *R. C. Wells*[205] nachweisen. *M. Lavoye*[206] berichtet über die Chloridbestimmung im Borax, daß die *Mohr*sche Methode nur bei Boraxlösungen von 1,0 bis 0,5% anwendbar ist, weil sich bei verdünnteren Lösungen Ag_2O und bei konzentrierteren Silberborat ausscheiden, die verzögernd auf die Bildung von Silberchromat wirken. Die besten Werte ergibt das Verfahren von *P. Charpentier-J. Volhard*, wenn zuerst Silberchlorid und Silberborat gebildet und diese dann mit Salpetersäure zersetzt werden. *W. Pond* (s. Fußnote 192, S. 309) benützt hingegen die *Mohr*sche Methode zur direkten Bestimmung von Chlorion in Zinksulfat. Auch *S. K. Tschirkow*[207] verwendet diese Methode zur Bestimmung von Natriumchlorid bei Gegenwart von Natriumfluorsilikat. Und *J. Grant*[208] weist in seiner Arbeit über „Neue Methoden der chemischen Untersuchung und ihre Anwendung auf Wasser" auf die Verwendung von Adsorptionsindikatoren und ihre Anwendung bei der Chloridbestimmung nach *Mohr* hin.

Über die Anwendbarkeit der *Volhard*schen Methode zur Bestimmung von Chlorionen in Gebrauchswässern berichtet *A. T. Stuart*[209] und stellt

---

[203] *L. W. Winkler*, Ztschr. analyt. Chem. **40**, 596 (1901); Chem. Ztrbl. **1901 II**, 1177.

[204] *R. Zsigmondy* und *R. Heyer*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **68**, 169 (1910); Chem. Ztrbl. **1910 II**, 1522.

[205] *T. W. Richards* und *R. C. Wells*, Amer. chem. Journ. **31**, 235 (1904); Chem. Ztrbl. **1904 I**, 1103.

[206] *M. Lavoye*, Journ. Pharmac. Belg. **5**, 821, 837 (1923); Chem. Ztrbl. **1924 I**, 808.

[207] *S. K. Tschirkow*, Chem. Journ., Ser. B, Journ. angew. Chem. **5**, 1103 (1932); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 1556.

[208] *J. Grant*, Wat. a. Wat. Engng. **36**, 470 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 II**, 3293.

[209] *A. T. Stuart*, Journ. Amer. chem. Soc. **33**, 1344 (1911); Chem. Ztrbl. **1911 II**, 900.

auf Grund von Versuchen fest, daß bei der Rücktitration von Silbernitrat mit Rhodanammon bei Gegenwart von Ferrisalzen als Indikator die Massenwirkung von großem Einfluß ist in der Art, daß bei hoher Ferrisalzkonzentration eine Reaktion mit Rhodan eintritt, während Silbernitrat unangegriffen bleibt; der Endpunkt der Reaktion wird durch die Dissoziation des roten Ferrirhodanids beeinflußt und die Methode ist nur anwendbar, wenn der zugesetzte Überschuß an Silbernitrat gering war. Die Methode ist aber zur Differenzbestimmung des Gehaltes verschiedener Fraktionen nicht verwendbar. *B. van der Burg* und *C. A. Koppejan*[210] untersuchen den Einfluß einiger Kolloide auf die Chlortitration nach *Volhard* und finden, daß bei Gegenwart von gelöster Stärke, Gelatine, Agar-Agar, Gummi arabicum, Tragant die Rotfärbung des Ferrirhodanids undeutlich und zu spät auftritt und bei größeren Mengen dieser Kolloide wesentlich zu kleine Werte gefunden werden, was auf eine wahrscheinliche Umsetzung des kolloidal ausfallenden Silberchlorids in Silberrhodanid und auf das Auftreten von Adsorptionserscheinungen zurückzuführen sei. Demgegenüber stellen aber *I. M. Kolthoff* und *O. Tomiček*[211] bezüglich der Chlorbestimmung nach *Volhard* bei Gegenwart von Kolloiden auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse von AgCl und AgCNS fest, daß wohl eine Übertitration stattfindet, die aber erheblich kleiner ist, als wie sie von *van der Burg* und *Koppejan* (s. oben) angegeben wird, weil das Verhältnis $[Cl']:[CNS']$ im Gleichgewichtszustand bei Gegenwart von festem AgCl und AgCNS ein konstantes ist. Sie zeigen ferner, daß in saurer Lösung unter allen Umständen Chlorionen nach der potentiometrischen Methode genau ermittelt werden können. Allerdings berichtet dazu *F. Liebert*,[212] daß diese potentiometrische Chloridbestimmung bei Gegenwart bestimmter Kolloide zu ungenauen Ergebnissen führt, weil dann kein deutlicher Potentialsprung wahrnehmbar ist. *I. M. Kolthoff*[213] präzisiert dann den Einfluß einzelner Kolloide auf die Chlortitration nach *Volhard* dahin, daß nur bei Abwesenheit von Stoffen, welche ebenfalls Silberionen aus der Lösung fortnehmen (Albumin, Pepton usw.), genaue Ergebnisse erhalten werden können. *A. B. Keys*[214] ändert in seiner Arbeit über die Bestimmung von Chloriden mit höchster Genauigkeit die *Volhard*sche Methode in der Weise ab, daß er der Chloridlösung zunächst einen Überschuß von 1 bis 2% an Silbernitrat zusetzt,

[210] *B. van der Burg* und *C. A. Koppejan*, Chem. Weekbl. **21**, 167 (1924); Chem. Ztrbl. **1924 II**, 511.

[211] *I. M. Kolthoff* und *O. Tomiček*, Chem. Weekbl. **21**, 106, 124 (1924); Chem. Ztrbl. **1924 II**, 511.

[212] *F. Liebert*, Chem. Weekbl. **21**, 167 (1924); Chem. Ztrbl. **1924 II**, 511.

[213] *I. M. Kolthoff*, Chem. Weekbl. **21**, 188 (1924); Chem. Ztrbl. **1924 II**, 1014.

[214] *A. B. Keys*, Journ. chem. Soc. London **1931**, 2440; Chem. Ztrbl. **1931 II**, 3364.

nach dem Zentrifugieren etwas gesättigte Eisen-Ammoniumalaunlösung und 2 ccm Äther zugibt und mit 0,1 mol. Ammoniumthiocyanatlösung titriert, wobei das Silberthiocyanat sofort ausflockt und an die Phasengrenzfläche zwischen wäßriger Lösung und Äther wandert; 5 mg sind damit noch mit einer Genauigkeit von 0,1% bestimmbar. *I. E. Orlow*[215] benützt die *Volhard*sche Methode auch zum Nachweis von Chlorspuren in Bromiden, wobei er zunächst bei geeigneter Konzentration der Wasserstoff- und Manganionen eine Oxydation des Bromids mit frisch gefälltem Braunstein zu elementarem Brom vornimmt, dieses durch Auskochen der Lösung entfernt und in der zurückbleibenden Flüssigkeit das Chlorid nach *Volhard* titriert. *Lavoye* (s. Fußnote 206, S. 311) findet, daß der Nachweis von Chlorid im Borax nach *Charpentier-Volhard* die besten Werte gibt und in allen Fällen anwendbar ist.

B. Bullock und *P. L. Kirk*[216] führen die volumetrische Mikrobestimmung von Chlorid- und Kaliumionen in der Weise durch, daß die Chlortitration mit 0,005 n-$AgNO_3$-Lösung unter Anwendung von Dichlorfluoresceinlösung als Adsorptionsindikator vorgenommen wird, wobei die annähernd neutrale Probelösung vor der Titration mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt wird. Größere Mengen von PO_4''' wirken störend. Auch die Kaliumbestimmung wird dabei auf eine solche Chlortitration zurückgeführt, indem nach Fällung als Kaliumchloroplatinat und Reduktion mit metallischem Magnesium in neutraler Lösung zu Platin das in Lösung bleibende Chlorion dann, wie vorhin angegeben, titriert wird.

N. Berend[217] berichtet über eine jodometrische Mikromethode zur Bestimmung der Chloride, bei der die eventuell neutralisierte Chloridlösung (zirka 0,2 mg) in einem 10 ccm-Meßzylinder mit 1 ccm 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung gefällt, nach Zusatz von 2 ccm abs. Alkohol mit 1 ccm 0,06 n-KJO_3-Lösung versetzt und mit H_2O zur Marke aufgefüllt wird. In einem aliquoten Teil wird hierauf nach Verdünnen mit Wasser und Zusatz von 1 ccm 10%iger KJ-Lösung das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung titriert. Der mittlere Fehler beträgt $\pm 1\,\gamma$.

Über den Einfluß der Verdünnung auf elektrotitrimetrische Analysen teilt *G. A. Freak*[218] unter anderem mit, daß die Titration von Chloriden mit Silbernitrat zu guten Ergebnissen führt, wenn die Konzentration des Chlorions nicht kleiner als 10 mg/l ist, wobei durch Zusatz von gefälltem Silberchlorid der Endpunkt der Titration bei kleineren Konzentrationen nicht schärfer erreicht werden kann. Zur Chlorbestimmung nach *Volhard*

[215] *I. E. Orlow*, Journ. chem. Ind. **8**, 630 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 1456.
[216] *B. Bullock* und *P. L. Kirk*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **7**, 178 (1935); Chem. Ztrbl. **1935 II**, 2563.
[217] *N. Berend*, Biochem. Ztschr. **252**, 362 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 1677.
[218] *G. A. Freak*, Journ. chem. Soc. London **115**, 55 (1919); Chem. Ztrbl. **1919 IV**, 104.

in Gegenwart von Kolloiden zeigen *I. M. Kolthoff* und *O. Tomiček* (s. Fußnote 211, S. 312), daß die potentiometrische Bestimmung in saurer Lösung in allen Fällen genaue Werte liefert, ein Ergebnis, das allerdings von *F. Liebert* (s. Fußnote 212, S. 312) eingeschränkt wird, der fand, daß bei Gegenwart von verdünntem Hühnereiweiß in 5%iger Peptonlösung auch nicht annähernd richtige Werte erhalten werden, da in diesem Falle kein deutlicher Potentialsprung mehr auftritt; bei Milch sind die Ergebnisse etwas besser, wenn auch hier die Kurve eine Störung zeigt. *I. M. Kolthoff* (s. Fußnote 213, S. 312) stellt diese Verhältnisse schließlich in der Weise richtig, daß er zeigt, daß immer dann genaue Werte erhalten werden, wenn keine Stoffe anwesend sind, die Silberionen aus der Lösung entfernen (wie Albumin, Pepton usw.). Die elektrometrische Titration wendet *N. Kamejama*[219] zur Ermittlung von kleinen Mengen Chlorid neben größeren Mengen von Ferricyanid an, wobei das letztere zunächst durch Fällen mit Zinksulfatlösung entfernt und im Filtrat das Chlorid direkt elektrometrisch mit Silbernitrat titriert wird. *F. Kieferle* und *E. Erbacher*[220] berichten in ihrer Abhandlung über „Gestörte Sekretion: zur Methodik der Chloridbestimmung in Milch", daß die potentiometrische Maßanalyse verwertbar ist und ihre Exaktheit eine Genauigkeitsprüfung der übrigen Verfahren ermöglicht; als zuverlässigste und einfachste Bestimmungsmethoden erwiesen sich das Verfahren von *J. Drost*,[221] der den Chloridgehalt in Milch nach *Volhard* bestimmt und dabei darauf hinweist, daß beim Veraschen der Milch bedeutende Chlorverluste auftreten und bei der Bestimmung nach *Mohr* unmittelbar in der Milch der Umschlag sehr unscharf ist, sowie das Verfahren von *H. Weiss*,[222] der nach Enteiweißung mit Aluminiumsulfatlösung den Chlorgehalt der Milch nach *Mohr* zu bestimmen vorschlägt, weil er ebenfalls fand, daß bei der Veraschung der Milch nach *G. V. Köstler*[223] sich die Chloride zum Teil ganz erheblich verflüchtigen. *C. Rohman*[224] teilt über die potentiometrische Chlorbestimmung in Milch mit, daß die Ionen reversibel adsorbiert werden, während die bei höheren Konzentrationen auftretende Bindung von Silberionen anderer Art ist und durch Kochen nicht rückgängig gemacht werden kann. Der Einfluß kleiner Säurekonzentrationen

---

[219] *N. Kamejama*, Chem. News **134**, 301 (1927); Chem. Ztrbl. **1927 II**, 2212.

[220] *F. Kieferle* und *E. Erbacher*, Milchwirtschaftl. Forschung **5**, 532 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 II**, 1400.

[221] *J. Drost*, Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **45**, 246 (1923); Chem. Ztrbl. **1923 IV**, 737.

[222] *H. Weiss*, Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **12**, 133 (1921); Chem. Ztrbl. **1922 II**, 399.

[223] *G. V. Köstler*, Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **11**, 155 (1920); Chem. Ztrbl. **1920 IV**, 542.

[224] *C. Rohman*, Ztschr. Unters. Lebensmittel **55**, 580 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 II**, 2303.

ist auf die Ergebnisse ein erheblicher. Er beschreibt dann auch noch eine den praktischen Bedürfnissen angepaßte Ausführungsform der potentiometrischen Chlorbestimmung in Milch. Einen Apparat für mikropotentiometrische Titration geben *K. Schwarz* und *C. Schlösser*[225] an und weisen darauf hin, daß bei der potentiometrischen Fällungsanalyse die Verdünnungsgrenze in erster Linie von der Löslichkeit des gebildeten Niederschlages abhängig ist, so daß es durch Anwendung von alkoholischen und acetonischen Lösungen gelingt, die Verdünnungsgrenze der argentometrischen Chlorbestimmung um mehr als zwei Zehnerpotenzen zu verschieben und Chlormengen in der Größenordnung von 10^{-6} noch auf wenige Prozente genau zu bestimmen. Auch *N. H. Fuhrmann* und *G. W. Low* jr.[226] berichten in ihrer Arbeit über die Anwendung von Konzentrationsketten bei der quantitativen Analyse, daß es mit einer Silber-Silberchloridelektrode möglich ist, Chlorbestimmungen mit der gleichen Genauigkeit wie auf nephelometrischem Wege auszuführen, und dabei noch der Vorteil gegeben ist, daß fremde Salze keine störende Wirkung ausüben; es sind damit noch Chlormengen bis zu 350 γ/l gemessen und bestimmt worden. Sie vergleichen auch weiter[227] fünf verschiedene Methoden zur Chlorbestimmung, von denen drei elektrometrischer und zwei nephelometrischer Art sind, und finden, daß die elektrometrischen Messungen nicht nur am genauesten, sondern auch am leichtesten ausführbar sind. Es wird auch ein neues photronisches Nephelometer [vgl. dazu auch *C. H. Greene*, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1269 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 II**, 2555] beschrieben.

Über eine Nachprüfung und eine Kritik der in der Ozeanographie gebräuchlichen Methoden vergleiche man *L. W. Haase*.[228]

M. Delépine (s. Fußnote 147, S. 300) weist Salzsäure in Phosgen in der Weise nach, daß er flüssiges Phosgen in evakuierte Gefäße von 500 bis 1000 ccm Inhalt mit fein gepulvertem $Hg(CN)_2$ zusammenbringt und bei Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit nach 12 bis 24 Stunden die gebildete HCN mit einem Luftstrom in Natronlauge überleitet und sie darin nach *G. Denigès* bestimmt.

Auch auf mercurimetrischem Wege lassen sich Chloridbestimmungen ausführen, die bekanntlich darauf beruhen, daß durch Zusatz einer Lösung eines normal dissoziierten Mercurisalzes (Quecksilbernitrat oder -perchlorat) von bekanntem Gehalt zu einer Chloridlösung sich die Chlor-

[225] *K. Schwarz* und *C. Schlösser*, Mikrochemie **13**, 18 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 746.

[226] *N. H. Fuhrmann* und *G. W. Low* jr., Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1585 (1935); Chem. Ztrbl. **1936 I**, 1463.

[227] *N. H. Fuhrmann* und *G. W. Low* jr., Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1588 (1935); Chem. Ztrbl. **1936 I**, 1463.

[228] *L. W. Haase*, Kl. Mitt. Ver. Wasserversorg. Abwässerbeseitig. **3**, 12 (1927); Chem. Ztrbl. **1927 II**, 1879.

und Mercuriionen zu kaum dissoziiertem Quecksilberchlorid vereinigen und damit die Menge der Chlorionen ermittelt werden kann. Schon frühzeitig wurde versucht, auf Grund dieser Bildung des wenig dissoziierten Quecksilberchlorids eine mercurimetrische Chloridbestimmung aufzubauen und bereits *Liebig*[229] hat dazu Harnstoff, *Mohr*[230] Ferricyankalium als Indikator vorgeschlagen. Von Bedeutung wurde diese Methode aber erst, als *E. Votoček*[231] als geeigneten Indikator das Nitroprussidnatrium einführte, das mit Mercuriionen eine weiße Fällung von Nitroprussidquecksilber gibt, während es mit nichtdissoziierendem Mercurihalogenid nicht reagiert, so daß damit der Endpunkt der Titration am Auftreten einer weißen Trübung sehr genau erkannt werden kann. *I. M. Kolthoff* und *A. Bak*[232] haben darüber eine eingehende Untersuchung angestellt und gefunden, daß die mercurimetrische Halogenidbestimmung ausgezeichnete Ergebnisse liefert und für den praktischen Gebrauch allgemein empfohlen werden kann, sofern eine Korrektur für den notwendigen Mehrverbrauch an Titerlösung berücksichtigt wird, die von der Konzentration des Mercurihalogenids am Ende der Titration abhängig ist und von *Kolthoff* und *Bak* bestimmt wurde. Als weiterer, besonderer Vorteil der Methode ist dann noch der anzusehen, daß Mineralsäuren, wie H_2SO_4 oder HNO_3, fast ohne Einfluß auf die Ergebnisse der Bestimmung sind. *J. V. Dubský* und *J. Trtílek*[233] beschreiben eine Mikromaßanalyse unter Benützung von Diphenylcarbazid und Diphenylcarbazon als Indikator (Mercurimetrie), in der sie von der großen Empfindlichkeit der Reaktion von Diphenylcarbazid und besonders Diphenylcarbazon mit Mercuriionen Gebrauch machen, um darauf eine mercurimetrische Bestimmung der Chlorionen aufzubauen. Der Endpunkt der Titration wird dabei durch die eintretende, intensive Blauviolettfärbung angezeigt, die durch den ersten überschüssigen Tropfen der 0,01 n-Mercurinitratlösung erzeugt wird, der nicht mehr von den zu titrierenden Chlorionen als nicht oder kaum dissoziiertes Quecksilberchlorid gebunden werden kann. Da andere Metallionen mit Ausnahme von Chromat und Molybdat in saurer Lösung mit diesen Indikatoren nicht reagieren, ist es möglich, diese Bestimmung von Chlorionen auch bei Gegenwart von Schwermetallsalzen auszuführen, bzw. auch in Schwermetallsalzen damit Halogenionen nachzuweisen. *J. Trtílek*[234] hat übrigens dann auch, auf

[229] *J. Liebig*, Liebigs Ann. **85** (neue Reihe Bd. 9) 289, 307 (1853); Chem. Ztrbl. **1853**, 775, 792.

[230] *Fr. Mohr*, Titriermethoden. 5. Aufl., 2. Bd., 1859.

[231] *E. Votoček*, Chem.-Ztg. **42**, 257, 271, 317 (1918); Chem. Ztrbl. **1918 II**, 557.

[232] *I. M. Kolthoff* und *A. Bak*, Chem. Weekbl. **19**, 14 (1922); Chem. Ztrbl. **1922 II**, 1153.

[233] *J. V. Dubský* und *J. Trtílek*, Mikrochemie **12**, 315 (1933); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 733.

[234] *J. Trtílek*, Mikrochemie **23**, 190 (1937).

dieser Halogenbestimmung fußend, eine mercurimetrische Silberbestimmung ausgearbeitet, die darauf beruht, daß die Silberionen durch eine bekannte Menge Natrium- oder Kaliumchloridlösung gefällt werden und hierauf der Überschuß des zugesetzten Chlorids wie oben ermittelt wird.

Einen sehr breiten Raum nehmen in der Literatur die Chloridbestimmungen in biologischen Materialien ein. Diesbezüglich ist zunächst die bekannte Methode von *I. Bang*[235] anzuführen, der den Chloridgehalt von Blut nach Koagulieren mit einer salpetersauren Magnesiumsulfatlösung in der Weise bestimmt, daß er eine gemessene Menge 0,01 n-Silbernitratlösung zusetzt und nach Adsorption des kolloidalen Silberchlorids mit Kieselgur filtriert, mit einer äquivalenten Menge Kaliumjodid (mit etwas KJO_3) versetzt und mit Stärke als Indikator mit 0,01 n-Silbernitratlösung auf farblos titriert, deren Menge äquivalent der zur Silberchloridbildung verbrauchten sein muß. Bezüglich näherer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. *K. O. Larson*[236] ermittelt nach Enteiweißung mit Magnesiumsulfat und Essigsäure im Blut den Chloridgehalt durch Titration mit 0,1 n-Silbernitratlösung nach *Mohr* und bestimmt auch in gleicher Weise den Chloridgehalt im Harn, der vorher durch Schütteln mit Blutkohle von den mit Silbernitrat reagierenden Stoffen (mit Ausnahme der Chloride) befreit wurde. *H. Rogée* und *C. Fritsch*[237] führen die Bestimmung in ähnlicher Weise durch, nur daß sie die Enteiweißung nach *L. Michaelis* und *P. Rona* mittels der Eisenmethode durchführen. *I. Bang*[238] lehnt aber diese Methode ab, da sie weder die Beseitigung der die Chlortitration beeinträchtigenden Körper gewährleistet, noch einen Zeitgewinn darstellt. *H. Rogée* und *C. Fritsch*[239] weisen allerdings diese Einwände *Bangs* zurück. *M. Laudat*[240] bestimmt das Chlor im Blutserum und in den eiweißhaltigen Flüssigkeiten des Organismus nach *Volhard*, wobei er den Aufschluß in der Weise durchführt, daß er mit starker Salpetersäure (40° Bé) bei Gegenwart einer gemessenen Menge von Silbernitrat und einigen Kubikzentimetern gesättigter Kaliumpermanganatlösung bis zum Klarwerden der Flüssigkeit

---

[235] *I. Bang*, Biochem. Ztschr. **49**, 19 (1913); Chem. Ztrbl. **1913 I**, 1545. — Vgl. dazu auch Literaturangaben in *G. Klein-R. Strebinger*, Fortschritte der Mikrochemie. Leipzig und Wien 1928. S. 352.

[236] *K. O. Larson*, Biochem. Ztschr. **49**, 479 (1913); Chem. Ztrbl. **1913 I**, 1724.

[237] *H. Rogée* und *C. Fritsch*, Biochem. Ztschr. **54**, 53 (1913); Chem. Ztrbl. **1913 II**, 993.

[238] *I. Bang*, Biochem. Ztschr. **56**, 158 (1913); Chem. Ztrbl. **1913 II**, 2008.

[239] *H. Rogée* und *C. Fritsch*, Biochem. Ztschr. **58**, 175 (1913); Chem. Ztrbl. **1914 I**, 294.

[240] *M. Laudat*, Journ. Pharmac. Chim. **16**, 168 (1917); Chem. Ztrbl. **1917 II**, 706.

kocht und nach dem Absetzen des Chlorsilbers den Silbernitratüberschuß zurücktitriert. Durch besondere Versuche wurde dabei festgestellt, daß bei dieser Durchführung des Aufschlusses keine Chlorverluste zu befürchten sind. Ebenfalls nach der *Volhard*schen Methode führt *M. Rodillon*[241] darin die Chlorbestimmung aus, nachdem er vorher mit Trichloressigsäure enteiweißt hat. *F. C. McLean* und *D. D. van Slyke*[242] berichten über eine Methode zur Titration kleiner Haloidmengen, die darauf beruht, daß das Haloid bei Gegenwart einer bekannten Menge von ungefähr 1 g HNO_3 mit überschüssiger 0,04 bis 0,02 n-Silbernitratlösung versetzt und bei Gegenwart von Chloriden oder Bromiden der durch Zusatz von Caprylalkohol koagulierte Niederschlag abfiltriert wird. Der Silbernitratüberschuß wird dann nach Zusatz einer Lösung (4 ccm für je 1 g zugesetzter HNO_3), bestehend aus: 446,0 g Trinatriumcitrat ($Na_3C_6H_5O_7$ + + $5^1/_2$ H_2O), 19,0 g $NaNO_2$, 2,5 g löslicher Stärke auf 1 l Wasser, mit 0,02 bis 0,01 n-KJ-Lösung zurücktitriert. Bezüglich der näheren Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Haloidmengen von 0,5 mg sind damit noch mit einer Genauigkeit von 1 : 1000 bestimmbar. In gleicher Weise verfahren *F. C. McLean* und *D. D. van Slyke*[243] zur Bestimmung von Chloriden in kleinen Mengen Körperflüssigkeiten, wobei sie vorher die Proteine durch Erhitzen mit Magnesiumsulfat und Essigsäure koagulieren und hierauf durch Filtration entfernen. Später geben dann *D. D. van Slyke* und *J. J. Donleavy*[244] eine Vereinfachung dieses Verfahrens zur Bestimmung der Plasmachloride an, indem sie der Silbernitratlösung Pikrinsäure (7,5 g/l) zusetzen und dadurch statt mit drei mit nur einer Filtration auskommen. Die Ergebnisse stimmen mit denen nach dem Verfahren von *W. C. Rappleye*[245] überein, der über eine einfache Anwendung des *Volhard*schen Prinzips auf Blutplasmachloride berichtet. *V. J. Harding* und *E. H. Mason*[246] erhalten gute Ergebnisse mit der Methode von *McLean* und *van Slyke*,[243] bei der sie an Stelle von Mercks Tierkohle 7%ige Kupfersulfatlösung und $^1/_{50}$ n-Natronlauge zur Fällung der Proteine benützen. *G. L. Forster*[247] empfiehlt hingegen, an Stelle von Mercks Tierkohle eine frisch bereitete 25%ige Lösung von Metaphosphorsäure dazu zu verwenden.

[241] *M. Rodillon*, Presse méd. **28**, 85 (1920); Chem. Ztrbl. **1920 IV**, 315.

[242] *F. C. McLean* und *D. D. van Slyke*, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1128 (1915); Chem. Ztrbl. **1915 II**, 364.

[243] *F. C. McLean* und *D. D. van Slyke*, Journ. biol. Chemistry **21**, 361 (1915); Chem. Ztrbl. **1915 II**, 758.

[244] *D. D. van Slyke* und *J. J. Donleavy*, Journ. biol. Chemistry **37**, 551 (1919); Chem. Ztrbl. **1920 IV**, 518.

[245] *W. C. Rappleye*, Journ. biol. Chemistry **35**, 509 (1918); Chem. Ztrbl. **1919 II**, 325.

[246] *V. J. Harding* und *E. H. Mason*, Journ. biol. Chemistry **31**, 55 (1917); Chem. Ztrbl. **1921 IV**, 172.

[247] *G. L. Forster*, Journ. biol. Chemistry **31**, 483 (1917); Chem. Ztrbl. **1921 IV**, 628.

J. H. Austin und *D. D. van Slyke*[248] berichten aber, daß das Verfahren von *van Slyke* und *Donleavy* (s. Fußnote 244, S. 318) bei direkter Anwendung auf Gesamtblut um 30 bis 40% zu hohe Werte ergibt, daß es aber nach Fällung des Eiweißes mit Pikrinsäure allein oder gemeinsam mit Salpetersäure zu richtigen Ergebnissen führt, wie durch vergleichende Versuche nach *Carius* gezeigt werden konnte. *V. C. Myers* und *J. J. Short*[249] bestätigen diese Angaben von *Austin* und *van Slyke*[248] und erhalten gleich gute Ergebnisse auch bei einem Verdünnen des Blutes im Verhältnis 1 : 5, wodurch sich der Vorteil ergibt, daß diese Probe dann auch zur Zucker- und Kreatininbestimmung verwendbar ist. *A. S. Wetmore*[250] ermittelt die Chloride in Blut und Plasma, indem er das Blut über Kaliumoxalat auffängt, mit 5%iger Kupfersulfatlösung und $^1/_{10}$ n-Natronlauge versetzt, aufkocht, filtriert, mit Wasser auffüllt, gepulvertes $Ca(OH)_2$ zusetzt, neuerlich filtriert und nach *Volhard* titriert. *J. B. Rieger*[251] berichtet über eine maßanalytische Bestimmung der Chloride im Gesamtblut nach *Volhard*, wobei er mit Natriumwolframat und Schwefelsäure enteiweißt. *H. Friend*[252] beschreibt eine klinische Methode zur Bestimmung der Chloride im Blut — die Chloridbestimmung im Plasma ist der im ganzen Blute vorzuziehen —, die er in der Weise ausführt, daß er das verdünnte Plasma mit „Al-Cream" (hergestellt durch vollständiges Ausfällen von 1 l gesättigter Aluminiumalaunlösung mit konz. Ammoniak, Waschen des Niederschlages bis zur vollständig neutralen Reaktion und Auffüllen auf 800 ccm H_2O) versetzt, schüttelt, filtriert und nach Zusatz von Kaliumchromat mit Silbernitratlösung ($^1/_{100}$ n) bis schmutzigbraun titriert. Über Fehlerquellen bei der Bestimmung von Chloriden im Blute und ähnlichem Material machen *I. Greenwald* und *J. Gross*[253] Mitteilung und finden die Wolframsäure als geeignetstes Reagens zur Eiweißfällung. *C. Benguerel*[254] führt die Bestimmung ebenfalls nach *Volhard* unter Verwendung einer sauren Ferrisalzlösung (hergestellt durch Eintragen von konz. HNO_3 in die siedende Lösung von 250 g kristallisiertem $FeSO_4$ in 500 ccm H_2O bis zum Aufhören der Entwicklung rotbrauner Dämpfe und darauffolgendes Verdünnen auf 1000 ccm;

[248] *J. H. Austin* und *D. D. van Slyke*, Journ. biol. Chemistry **41**, 345 (1920); Chem. Ztrbl. **1920 IV**, 518.

[249] *V. C. Myers* und *J. J. Short*, Journ. biol. Chemistry **44**, 47 (1920); Chem. Ztrbl. **1921 II**, 58.

[250] *A. S. Wetmore*, Journ. biol. Chemistry **45**, 113 (1920); Chem. Ztrbl. **1921 II**, 537.

[251] *J. B. Rieger*, Journ. Lab. clin. Med. **6**, 44 (1920); Chem. Ztrbl. **1921 IV**, 847.

[252] *H. Friend*, Journ. biol. Chemistry **51**, 115 (1922); Chem. Ztrbl. **1922 II**, 1205.

[253] *I. Greenwald* und *J. Gross*, Journ. biol. Chemistry **54**, 589 (1922); Chem. Ztrbl. **1923 II**, 1053.

[254] *C. Benguerel*, Schweiz. Apoth.-Ztg. **61**, 313 (1923); Chem. Ztrbl. **1923 IV**, 354.

200 ccm dieser Lösung werden zum Gebrauch mit 300 ccm H_2O und 500 ccm konz. HNO_3 vermischt) als Indikator aus, nachdem die Zerstörung mit Trichloressigsäure vorgenommen wurde, deren Blindwert berücksichtigt werden muß. In Besprechung der Angaben von *R. Prigge*,[255] die über die Fehler der Chlorbestimmung nach der *Bang*schen Mikromethode handeln, und von *L. Petschacher*,[256] der die *Bang*sche Mikrochlorbestimmung als für klinische Zwecke hinreichend genau bezeichnet, kommt *H. Schönfeld*[257] auf Grund seiner Erfahrungen zu dem Ergebnis, daß bei genauer Einhaltung der Vorschriften die *Bang*sche Methode für klinische und biologische Fragestellungen ausreichende Werte ergibt. *C. Benguerel*[258] enteiweißt ferner mit Trichloressigsäure, ein Verfahren, das schon 5 Jahre früher von *M. Rodillon* (s. Fußnote 241, S. 318)[259] angegeben wurde. *M. Petrunkin*[260] verwendet die *van Slyke*sche Methode[261] [Zerstörung der Eiweißstoffe und Fällen der Chloride durch gleichzeitiges Erhitzen mit HNO_3 ($d = 1{,}4$) und einer gemessenen Silbernitratmenge auf dem Wasserbad; Titration nach *Volhard* in der Anordnung von *J. C. Withehorn*[262]] zur Bestimmung der Chloride im Pferdeblut und gibt dafür eine Fehlergrenze von etwa 3% an. *J. C. Withehorn*[262] enteiweißt das Blut nach *O. Folin* und *H. Wu*[263] (mit Natriumwolframat und Schwefelsäure) und bestimmt die Chloride nach *Volhard*, wobei ohne Zentrifugieren des Niederschlages mit $^1/_{35,5}$ n-Thiocyanatlösung titriert wird. Der Fehler beträgt dabei unter 1,5%. *J. J. Short* und *A. D. Gellis*[264] verfahren bei der Chlorbestimmung nach *Withehorn*,[262] um den Endpunkt besser zu beobachten, in der Weise, daß sie Oxalatblut oder Plasma mit Natriumwolframat und Schwefelsäure enteiweißen, im Filtrat mit Silbernitrat fällen und nach Zusatz von Stärkelösung mit

[255] *R. Prigge*, Biochem. Ztschr. **130**, 442 (1922); **137**, 484 (1923); Chem. Ztrbl. **1924 I**, 505.

[256] *L. Petschacher*, Biochem. Ztschr. **131**, 116 (1922); Chem. Ztrbl. **1923 II**, 713.

[257] *H. Schönfeld*, Biochem. Ztschr. **134**, 528 (1923); Chem. Ztrbl. **1924 I**, 505.

[258] *C. Benguerel*, Ann. Chim. analyt. appl. **7**, 39 (1925); Chem. Ztrbl. **1925 I**, 1892.

[259] *M. Rodillon*, Ann. Chim. analyt. appl. **7**, 131 (1925); Chem. Ztrbl. **1925 II**, 1079.

[260] *M. Petrunkin*, Arch. Soc. Biol. St. Petersb. **25**, 279 (1925); Chem. Ztrbl. **1926 II**, 471.

[261] *D. D. van Slyke*, Journ. biol. Chemistry **58**, 523 (1923); Chem. Ztrbl. **1924 I**, 2896.

[262] *J. C. Withehorn*, Journ. biol. Chemistry **45**, 449 (1921); Chem. Ztrbl. **1921 IV**, 92.

[263] *O. Folin* und *H. Wu*, Journ. biol. Chemistry **38**, 81 (1919); Chem. Ztrbl. **1920 IV**, 459.

[264] *J. J. Short* und *A. D. Gellis*, Journ. biol. Chemistry **73**, 219 (1927); Chem. Ztrbl. **1927 II**, 469.

Jodkalilösung zurücktitrieren. Auch *P. B. Rehberg*[265] bestimmt in Geweben und im Blut die Chloride nach Erwärmen mit konz. Salpetersäure, Silbernitrat und Wasserstoffsuperoxyd auf dem Wasserbad und nach Zugabe von Eisenalaun und Äther durch Titration mit $^1/_{10}$ n-Thiocyanatlösung. *F. H. Smirk*[266] ermittelt die Chloride im Gesamtblut, Serum und in Blutkörperchen nach Zerstörung der organischen Substanz mit Persulfat und konz. Salpetersäure durch Ausfällen der Chlorionen mit Silbernitrat und Rücktitration des Überschusses in Gegenwart von Aceton mit alkoholischer Ammonrhodanidlösung und Eisenalaun als Indikator. *G. Bruni*[267] ändert das Verfahren von *H. Klopstock* und *A. Kowalski* zu einer Halbmikromethode für die Bestimmung des Natriumchlorids im Serum um. *N. Ivanovski*[268] benützt zur Chloridbestimmung ebenfalls die *Volhard*sche Methode nach Behandlung des Blutes mit Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure. *K. Schuhecker*[269] beschreibt eine Auswaschpipette, um die Torsionswaage bei der Blutzuckerbestimmung nach *Bang* entbehrlich zu machen, die auch für die Mikrochlorbestimmung nach *St. Rusznyák*[270] verwendbar ist. Vgl. dazu auch *R. Prigge* (s. Fußnote 255, S. 320). *E. Tschopp*[271] beschreibt eine Mikromethode zur Bestimmung der Chloride in biologischen Flüssigkeiten und Organen, die darauf beruht, daß nach der Enteiweißung mit Trichloressigsäure mit überschüssiger $^1/_{50}$ n-Silbernitratlösung gefällt und bei Gegenwart von Stärke mit $^1/_{50}$ n-Kaliumjodidlösung bis zur Blaufärbung zurücktitriert wird. Zur Veraschung der Organe müssen dabei starke Oxydationsmittel, wie konz. Salpetersäure und Perhydrol, in Anwendung gebracht werden (vgl. dazu auch *R. Berg*:[272] „Eine neue jodometrische Chloridbestimmung"). *S. Prikladowitzki* und *A. Appolonow*[273] führen die Chloridbestimmung ebenfalls in der Art durch, daß sie 0,1 ccm Blut oder Plasma mit

[265] *P. B. Rehberg*, Biochemical Journ. **20**, 483 (1926); Chem. Ztrbl. **1926 II**, 2831.

[266] *F. H. Smirk*, Biochemical Journ. **21**, 31 (1927); Chem. Ztrbl. **1927 I**, 2758; vgl. dazu auch Biochemical Journ. **22**, 201 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 II**, 473.

[267] *G. Bruni*, Rinasc. med. **3**, 522 (1926); Ber. ges. Physiol. **40**, 253 (1927); Chem. Ztrbl. **1927 II**, 963.

[268] *N. Ivanovski*, Zurnal eksperimental'noj biologii i mediciny **4**, 631 (1927); Ber. ges. Physiol. **40**, 798 (1927), Autoref.; Chem. Ztrbl. **1927 II**, 2217.

[269] *K. Schuhecker*, Wien. med. Wchschr. **77**, 1519 (1927); Chem. Ztrbl. **1928 I**, 98.

[270] *St. Rusznyák*, Biochem. Ztschr. **114**, 23 (1921); Chem. Ztrbl. **1921 II**, 719. — *St. Rusznyák* und *D. Kellner*, Biochem. Ztschr. **133**, 350 (1922); Chem. Ztrbl. **1923 IV**, 136.

[271] *E. Tschopp*, Mikrochemie **5**, 161 (1927); Chem. Ztrbl. **1928 I**, 386.

[272] *R. Berg*, Ztschr. analyt. Chem. **69**, 1, 342, 369 (1926); Chem. Ztrbl. **1926 II**, 2327.

[273] *S. Prikladowitzki* und *A. Appolonow*, Biochem. Ztschr. **200**, 135 (1928); Chem. Ztrbl. **1929 I**, 681.

Silbernitratlösung ($^1/_{100}$ n) und Permanganat erhitzen, mit Traubenzucker entfärben und nach dem Filtrieren den Silbernitratüberschuß mit Kaliumjodidlösung bestimmen (Fehler unter 1%). In einer Arbeit über „Kurze Bemerkungen zu einigen klinisch wichtigen biochemischen Blutanalysen" berichtet unter anderem *K. Samson*[274] auch über eine Chlorbestimmung im Liquor ohne vorhergehende Enteiweißung. *D. Raquet*[275] findet die Zerstörung der organischen Substanz bei der Chlorbestimmung im Blutserum überflüssig. *E. Willowitzer* und *M. Vogt*[275a] berichten in ihrer Arbeit über Elektrotitration in physiologischen Flüssigkeiten unter anderem auch über die Bestimmung der Chloride im Blut und Serum, die sie in 0,1 ccm nach Koagulation durch Erhitzen beim isoelektrischen Punkt durch elektrometrische Titration mit $^1/_{100}$ n-Silbernitratlösung ausführen. Auch *M. Duboux* und *L. Parchet*[276] führen Mikrobestimmungen des Chlors im Serum und in Cerebrospinalflüssigkeit mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit durch. Desgleichen bestimmt *L. Buday*[277] die Chloride im Blut und Harn mit Hilfe der Leitfähigkeitstitration. *J. C. Forbes* und *H. Irwing*[278] berichten ebenfalls über eine elektrometrische Methode zur Bestimmung von Chloriden im Blut und tierischen Geweben und benützen dazu ein tragbares *Arsonval*-Galvanometer von Leeds und Northrup in Verbindung mit einer Silber- und einer Kalomelelektrode, die an Stelle der KCl-Kalomellösung eine mit Kalomel gesättigte Kaliumnitratlösung enthält, um eine Wanderung der Chlorionen in das Titriergefäß sicher auszuschließen, wobei die Kalomelelektrode mit dem Titriergefäß durch einen Agar-n-KNO_3-Heber in Verbindung steht (vgl. dazu auch *R. S. Aitken*, s. Fußnote 288, S. 324). *M. I. Hanna*[279] gibt eine Änderung der *McLean-van Slyke*schen Methode (s. Fußnote 243, S. 318) zur Chloridbestimmung im Blut an, die eine schnellere Ausführung und Ersparnis an Untersuchungsmaterial gestattet. *D. W. Wilson* und *E. G. Ball*[280] teilen mit, daß in manchen Sera von Hunden und auch Menschen nach der *van Slyke*schen Methode zu hohe Werte gefunden werden und geben dafür folgende Änderung an:

[274] *K. Samson*, Ztschr. physiol. Chem. **173**, 220 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 I**, 1796.

[275] *D. Raquet*, Journ. Pharmac. Chim. (8), **7**, 487 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 II**, 699.

[275a] *E. Willowitzer* und *M. Vogt*, Biochem. Ztschr. **159**, 80 (1925); Chem. Ztrbl. **1925 II**, 843.

[276] *M. Duboux* und *L. Parchet*, Bull. Soc. Chim. biol. **11**, 504 (1929); Chem. Ztrbl. **1929 II**, 1189.

[277] *L. Buday*, Biochem. Ztschr. **200**, 166 (1928); Chem. Ztrbl. **1929 I**, 682.

[278] *J. C. Forbes* und *H. Irwing*, Journ. biol. Chemistry **83**, 337 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 716.

[279] *M. I. Hanna*, Journ. Lab. clin. Med. **13**, 651 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 II**, 1917.

[280] *D. W. Wilson* und *E. G. Ball*, Journ. biol. Chemistry **79**, 221 (1928); Chem. Ztrbl. **1929 I**, 271.

1 ccm Blut oder Serum wird mit 1 ccm 0,15 n-Silbernitratlösung und 3 ccm konz. HNO_3 so lange geschüttelt, bis bei Wasserbadtemperatur der Eiweißniederschlag gelöst ist, worauf nach Zusatz von 6 ccm 5%iger Eisenalaunlösung gekühlt und mit $^1/_{50}$ n-Rhodanammonlösung bis zur 1 Minute bleibenden Rotfärbung titriert wird. Als Korrektur müssen 0,02 bis 0,04 ccm in Abzug gebracht werden. *M. M. Lévy*[281] ändert die Methode von *van Slyke* ab, mit der er ebenfalls zu hohe Werte findet, während *A. J. Eisenmann*[282] berichtet, daß die Methode von *van Slyke* durchaus sichere und gleichmäßige Ergebnisse zu erreichen gestattet und auch die Abänderung nach *Wilson* und *Ball*[280] keine zu hohen Werte ergibt, weshalb die gegen die *van Slyke*sche Methode erhobenen Einwände abgelehnt werden müssen. *W. B. Rose* und *Ch. J. Stucky*[283] ändern die *van Slyke*sche Methode für kleine Mengen ab (vgl. dazu auch *P. B. Rehberg*, s. Fußnote 265, S. 321). *P. Grabar*[284] führt seine „Schnellmethode zur Chloridbestimmung" in der Weise durch, daß er das Blut mit Chromschwefelsäure behandelt, in Alkalilösung bei Gegenwart von Sulfit das Chlor auffängt und nach *Mohr* titriert. *W. W. Prawdicz-Neminski*[285] benützt für die mikrochemische Bestimmung der Chloride im Blut die Titration nach *Mohr* und zieht das Abmessen des Blutes dem Abwägen nach Aufsaugen auf Papier vor, weil selbst nach 24stündiger Extraktion das Natriumchlorid nicht quantitativ gewonnen werden kann und immer noch Natriumverbindungen zurückbleiben. *E. Földes* und *H. Tauber*[286] führen eine neue Methode zur Bestimmung der Chloride im Blut in der Weise durch, daß sie das nach *Folin-Wu* (s. Fußnote 263, S. 320) erhaltene Blutfiltrat nach Zusatz von wenig Phenolphthalein mit Sodalösung neutralisieren und mit 0,2905%iger $AgNO_3$-Lösung bei Anwendung von Kaliumbichromat als Indikator titrieren, wobei die Farbe über Gelbgrün in ein auch beim Umschütteln beständiges Braun übergeht. *F. W. Sunderman* und *P. Williams*[287] weisen darauf hin, daß die Chloridwerte für getrocknetes Blut und Gewebe gegenüber den Werten von frischem Material zu klein gefunden werden, daß man aber

[281] *M. M. Lévy*, Bull. Soc. Chim. biol. **11**, 633 (1929); Chem. Ztrbl. **1929 II**, 1332.

[282] *A. J. Eisenmann*, Journ. biol. Chemistry **82**, 411 (1929); Chem. Ztrbl. **1929 II**, 3242.

[283] *W. B. Rose* und *Ch. J. Stucky*, Mikrochemie, *Pregl*-Festschrift, 300 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 111.

[284] *P. Grabar*, Compt. rend. Soc. Biologie **102**, 27 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 2777.

[285] *W. W. Prawdicz-Neminski*, Biochem. Ztschr. **215**, 452 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 2930.

[286] *E. Földes* und *H. Tauber*, Journ. Lab. clin. Med. **15**, 59 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 3814.

[287] *F. W. Sunderman* und *P. Williams*, Journ. biol. Chemistry **92**, 99 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 1591.

praktisch übereinstimmende Analysenergebnisse erhält, wenn vor dem $AgNO_3$-HNO_3-Aufschluß die getrockneten Proben einige Zeit befeuchtet werden. *R. S. Aitken*[288] fand bei der Bestimmung der Chlorpotentiale in Gegenwart von Proteinen, daß Ag-AgCl-Elektroden zwar in reinen KCl-Lösungen reproduzierbare Werte geben, jedoch bei Gegenwart von Serumeiweiß eine zu hohe Chlorionenkonzentration vortäuschen und bei Oxalatplasma zu ganz unzuverlässigen Werten führen, so daß der Verfasser zu dem Schluß kommt, daß die elektrometrische Methode zur Bestimmung der Chloride in Plasma nicht verwendbar ist. *J. A. Filedt Kok*[289] verwendet zur Mikrochlorbestimmung im Blut die Methode von *Kolthoff* und *Bak* [s. Fußnote 232, S. 316, vgl. dazu auch *E. Votoček* (s. Fußnote 231, S. 316)], die darauf beruht, daß die Chloridlösung mit Mercurinitratlösung unter Anwendung von Nitroprussidnatrium als Indikator bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung, herrührend von Nitroprussidquecksilber, titriert wird. Als geeignetes Mittel zur Enteiweißung wird nach Prüfung von Natriumwolframat und Schwefelsäure, Alkohol und Zinkacetat, Kaolin in saurer Lösung, dialysiertem Eisenoxyd schließlich 10%ige Sulfosalicylsäure beibehalten. *A. M. Ssimorin*[290] ändert zur Bestimmung von Chloriden in kleinen Blutmengen die *Volhard*-sche Methode in der Weise ab, daß er 0,1 ccm Blut oder Serum mit 1 ccm Wasser verdünnt, mit 0,3 ccm Salpetersäure ($d = 1{,}2$), dann mit 0,1 ccm Wasserstoffsuperoxyd (3%) (nur bei Blut) versetzt und nach dem Erhitzen und Abkühlen und weiterem Zusatz von 5 ccm Wasser mit 2 ccm Äther überschichtet, nach Zugabe von 2 ccm $^1/_{100}$ n-$AgNO_3$-Lösung und 0,5 ccm Formaldehyd oder Acetaldehyd 3 Minuten kräftig schüttelt und nach Versetzen mit 0,5 ccm einer gesättigten Eisen-Ammoniumalaunlösung mit $^1/_{100}$ n-Ammonrhodanidlösung zurücktitriert. *L. Cannavò*[291] beschreibt die Technik der Mikrobestimmung der Chlorämie in der Weise, daß er 0,1 ccm Blut nach Zusatz von 4 ccm Alkohol $^1/_4$ Stunde stehen läßt, nach dem Zentrifugieren die Flüssigkeit abgießt und nach Zugabe von 1 Tropfen 7%iger Kaliumchromatlösung aus einer Mikrobürette mit $^1/_{100}$ n-Silbernitratlösung titriert. *F. Rappaport*[292] benützt in seiner Arbeit „Methodisches zur Bestimmung der Chloride des Kaliums und des Calciums im Blute" zur Fällung der Chloride eine Silbernitratlösung, der als Veraschungsmittel Ceri-Ammoniumnitrat in Salpetersäure zugefügt

[288] *R. S. Aitken*, Biochemical Journ. **22**, 1239 (1928); Chem. Ztrbl. **1930 II**, 1894.

[289] *J. A. Filedt Kok*, Arch. Nécrland. Physiol. Homme Animaux **16**, 132 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 283.

[290] *A. M. Ssimorin*, Journ. exp. Biol. Med., Ser. A. **14**, Nr. 40. 35 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 883.

[291] *L. Cannavò*, Arch. Farmacol. sperim. **48**, 471 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 2711.

[292] *F. Rappaport*, Klin. Wchschr. **12**, 1774 (1933); Chem. Ztrbl. **1935 I**, 1279.

wird, wobei die „Veraschung" schon bei Wasserbadtemperatur vorgenommen werden kann. Da *W. Lipschitz*[293] das Mikroverfahren von *Bang* zur Chlorbestimmung im Blut als grundsätzlich falsch erkennt, weil die Extraktion der Erdalkalihalogenide nicht quantitativ erfolgt, gibt er ein allgemein anwendbares Mikroverfahren zur Bestimmung von Halogen in Körperflüssigkeiten an und geht dabei so vor, daß er in geeigneten, mit Schliff versehenen Proberöhren 75 bis 200 mg Substanz mit 1 ccm $^1/_{50}$ n-$AgNO_3$-Lösung in HNO_3 ($d = 1{,}4$) versetzt, nach vier- bis fünfstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad 2 ccm H_2O und wenig Eisen-Ammoniumalaunpulver zusetzt und nach dem Umschütteln das überschüssige Silbernitrat mit $^1/_{200}$ n-Ammonrhodanidlösung zurücktitriert. Zur Chlorbestimmung ist die Arbeitsweise allgemein und mit genügender Genauigkeit anwendbar, bei Brombestimmungen ergeben sich etwas größere Fehlergrenzen, während sie für Jodbestimmungen ungeeignet ist. Durch Kombination mit der Alkoholextraktion von Blättchen nach *Bang* kann auch die Bindung von $CaCl_2$ an Eiweiß in Flüssigkeiten bestimmt werden, deren Alkoholauszug nach *Bang* nicht titrierbar ist [vgl. auch *Prawdicz-Neminski* (s. Fußnote 285, S. 323)]. *G. A. D. Haslewood* und *E. J. King*[294] beschreiben eine neue jodometrische Bestimmungsmethode für Chloride in kleinen Mengen Blut, die darauf beruht, daß nach der Umsetzung des Natriumchlorids mit Silberjodat das überschüssige Jod in Freiheit gesetzt und mit $^1/_{200}$ n-Natriumthiosulfatlösung bestimmt wird. Die gravimetrisch gefundenen Vergleichswerte zeigen mit den Ergebnissen eine gute Übereinstimmung. *E. J. Conway*[295] gibt bei der Beschreibung seines Absorptionsapparats zur Mikrobestimmung gewisser flüchtiger Substanzen [Biochemical Journ. **27**, 419 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 3888] unter anderem auch die Verwendung des Apparates zur Mikrochlorbestimmung, besonders in Blut, Urin und Geweben, wieder, wobei die Chloride mit saurer Permanganatlösung oxydiert werden und das Chlor in Kaliumjodidlösung aufgefangen und die ausgeschiedene Jodmenge mit Thiosulfat titriert wird. Bis zu 35 γ Cl′ herab kann mit $^1/_{20}$ n-$Na_2S_2O_3$-Lösung titriert werden, während von 35 bis 7 γ Cl′ die direkte Kolorimetrierung mit „Graulösung" (s. Fußnote 187, S. 307) verwendet wird und unter 7 γ oder auch unter 35 γ Cl′ nach Zusatz von 0,5 bzw. 2 ccm 0,2%iger Stärkelösung der Gehalt kolorimetrisch zu bestimmen ist. Bezüglich der ausführlichen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. *C. Vaille* und *P. Hauteville*[296]

[293] *W. Lipschitz*, Arch. internat. Pharm. Ther. **49**, 379 (1935); Chem. Ztrbl. **1935 II**, 562.

[294] *G. A. D. Haslewood* und *E. J. King*, Biochemical Journ. **30**, 902 (1936); Chem. Ztrbl. **1936 II**, 1983.

[295] *E. J. Conway*, Biochemical Journ. **29**, 2221 (1935); Chem. Ztrbl. **1936 II**, 1585.

[296] *C. Vaille* und *P. Hauteville*, Journ. Pharmac. Chim. (8), **22**, (127), 61 (1935); Chem. Ztrbl. **1935 II**, 3683.

benützen bei ihrem schnellen und genauen Verfahren zur Bestimmung des Chlors im Gesamtblut, Plasma und Blutkörperchen die Methode von *Volhard* bei gleichzeitiger Anwendung von Toluol. *H. Lestra, A. Massot* und *Arbassier*[297] verbessern die Arbeitsweise von *M. Laudat* (s. Fußnote 240, S. 317) (Chlorbestimmung im Blut und eiweißhaltigen Körperflüssigkeiten in der Weise, daß der Aufschluß durch Erhitzen mit starker HNO_3 bei Gegenwart von $AgNO_3$ durchgeführt und der $AgNO_3$-Überschuß nach *Volhard* ermittelt wird, wobei zur Vermeidung der Gelbfärbung bei der Einwirkung der HNO_3 auf das Eiweiß vorher noch $KMnO_4$ zugesetzt wird) und arbeiten bei ihrem Originalverfahren zur Chlorbestimmung im Blut so, daß sie zur Vermeidung von Chlorverlusten zuerst $AgNO_3$ und dann $KMnO_4$ allein einwirken lassen, wodurch die folgende Zersetzung mit HNO_3 stark befördert wird, die bei 5 ccm Plasma in 5 Minuten vollständig ist. Der Silberüberschuß wird dann wieder nach *Volhard* zurücktitriert. Der Enteiweißung nach *Raquet* (s. Fußnote 275, S. 322) mit $Zn_2[Fe(CN)_6]$, die eine langwierige Filtration bedingt, ziehen sie ihr eigenes Verfahren mit Natriummetaphosphat vor [*A. Massot* und *H. Lestra*, Bull. Sciences pharmacol. **42**, (37), 523 (1935); Ann. Falsifications **28**, 608 (1926); Chem. Ztrbl. **1936 I**, 3235: „Bestimmung der Chloride in Milch". Es werden drei Vorschriften gegeben: 1. Enteiweißung der Milch mit 5%iger Metaphosphorsäure und Chloridbestimmung nach *Volhard*, 2. Oxydation der mit $AgNO_3$ versetzten Milch mit $KMnO_4$ und HNO_3 und 3. Titration der mit Alkohol-Aceton (3 + 1) und HNO_3 versetzten Milch nach *Volhard*]. Noch rascher werden Plasma mit Brennspiritus und Blutkörperchen und Gesamtblut mit Wasser hämolysiert und mit Aceton enteiweißt.

H. Rogée[298] berichtet über die Methoden der Chlorbestimmung im Harn und findet, daß von den bekannten Arbeitsweisen die nach *Volhard* die besten und zuverlässigsten Werte gibt, während die *Mohr*sche Methode nur bei eiweißfreiem, neutralem Harn anwendbar ist, die aber einwandfreie Ergebnisse liefert, wenn die störenden Purinkörper vorerst nach *I. Bang* durch Behandlung mit Tierkohle entfernt wurden. Dagegen gibt die Bestimmung mit dem Chlorometer nach *R. Weiss* (Münch. med. Wchschr. **1913**, Nr. 51, S. 2842) im Vergleich mit den Werten nach *Volhard* Fehler von 1,01 bis 3,4%, die, wie Verfasser annimmt, durch die erforderliche Titration bis zur Entfärbung bedingt sind. *J. O. Halverson* und *E. B. Wells*[299] bringen eine Mitteilung über eine abkürzende Änderung der amtlichen Chlorbestimmungsmethode für Nahrungsmittel, Kot und Harn, wobei sie

[297] *H. Lestra, A. Massot* und *Arbassier*, Bull. Sciences pharmacol. **43**, (38), 85 (1936); Chem. Ztrbl. **1936 II**, 1396.

[298] *H. Rogée*, Apoth.-Ztg. **29**, 150 (1914); Chem. Ztrbl. **1914 I**, 1221.

[299] *J. O. Halverson* und *E. B. Wells*, Journ. biol. Chemistry **41**, 205 (1920); Chem. Ztrbl. **1920 IV**, 69.

das aus dem mit HNO_3 erhaltenen Auszug der alkalischen Asche gefällte AgCl nicht auswaschen, sondern einen aliquoten Teil des Filtrates direkt titrieren. *Georges* und *Fabre*[300] verwenden die Methode von *Laudat* (s. Fußnote 240, S. 317, vgl. auch: *H. Lestra*, *A. Massot* und *Arbassier*, s. Fußnote 297, S. 326) zur Bestimmung der Chlorverbindungen im Magensaft, wobei die Zerstörung mit $KMnO_4$ und HNO_3 durchgeführt wird und die erzielten Werte gut mit denen übereinstimmen, die bei der sonst üblichen Zersetzung mit Soda und Salpeter erhalten werden. *E. Votoček* (s. Fußnote 231, S. 316, vgl. dazu auch: *J. A. Filedt Kok*, s. Fußnote 289, S. 324) gibt eine rasche Methode zur Bestimmung von Chlor im Harn an, die darauf beruht, daß er bei Gegenwart von Nitroprussidnatrium mit Mercurinitratlösung titriert, wobei das Auftreten einer Trübung von Nitroprussidquecksilber den Endpunkt anzeigt. Zur Ausschaltung jeglicher Rechnung wird ein Chloridometer angegeben, das die in 100 ccm Harn enthaltene NaCl-Menge direkt abzulesen gestattet. Das Verfahren ist auch zur Mikrobestimmung von NaCl im Blut anwendbar, wobei das NaCl aus dem mit Blut benetzten Filtrierpapierstreifen mit 10%iger HNO_3 herausgewaschen und nach Zusatz von Nitroprussidnatrium mit $^1/_{100}$ n-$HgNO_3$-Lösung titriert wird. *Sirot* und *Joret*[301] teilen mit, daß die Ermittlung des Chlors in Gegenwart von organischen Substanzen (Magensaft, Serum, frischem Blut, Milch) in der Weise durchgeführt werden kann, daß an Stelle der umständlichen Veraschung die stickstoffhaltigen Substanzen gefällt und im Filtrat das Chlor in üblicher Weise nach *Volhard* bestimmt wird. Bei der Analyse von Magensaft erfolgt die Fällung mit dem gleichen Volumen von *Esbach*schem Reagens (10 g Pikrinsäure, 25 g Essigsäure, mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt), ein Verfahren, das auch auf Blut oder Milch angewendet werden kann, oder man fällt bei Blut oder Milch nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salpetersäure mit 5%iger Natriummetaphosphatlösung, wobei in kurzer Zeit klare Filtrate erhalten werden. *D. Raquet* und *M. Paget*[302] nehmen bei ihrer Bestimmung des Gesamtchlors und des leicht gebundenen Chlors die Klärung des Magensaftes mit $K_4[Fe(CN)_6]$ und Zinkacetat vor und titrieren dann nach *Volhard*. *J. Patterson*[303] weist darauf hin, daß die Bestimmung von Chlor in Körperflüssigkeiten, die mit konz. HNO_3 keine rotbraune Färbung geben, direkt nach *Volhard* erfolgen kann. *R. K. Christy* und

[300] *Georges* und *Fabre*, Journ. Pharmac. Chim. **17**, 14 (1918); Chem. Ztrbl. **1918 I**, 655.

[301] *Sirot* und *Joret*, Ann. Chim. analyt. appl. **23**, 109 (1918); Chem. Ztrbl. **1919 II**, 5.

[302] *D. Raquet* und *M. Paget*, Journ. Pharmac. Chim. **7**, 489 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 II**, 699.

[303] *J. Patterson*, Biochemical Journ. **22**, 758 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 II**, 2174.

W. Robson[304] ermitteln das Chlor in biologischen Flüssigkeiten und Organen nach Enteiweißung mit Trichloressigsäure durch Titration mit $AgNO_3$ in saurer Lösung bei Gegenwart von $KH(JO_3)_2$, wobei der durch das freiwerdende Jod auftretende Umschlagspunkt sehr scharf zu erkennen ist. Auch *A. Baudouin* und *J. Lewin*[305] berichten über eine Methode zur Chlorbestimmung in biologischen Flüssigkeiten, wobei sie die Enteiweißung mit überschüssiger Bromsäure vornehmen und nach Neutralisation mit NaOH das Chlor nach *Mohr* titrieren. *L. T. Fairhall* und *J. W. Heim*[306] beschreiben eine rasche Mikromethode für die Bestimmung von Chlor in Flüssigkeiten, wobei sie die mit Wasser verdünnten biologischen Flüssigkeiten mit W_2O_5 enteiweißen, zentrifugieren, überschüssige $AgNO_3$-Lösung zusetzen und nach neuerlichem Zentrifugieren den Überschuß an $AgNO_3$ mit gestellter KJ-Lösung zurücktitrieren, wobei Bruchteile eines Milligramms auf 2% genau ermittelt werden können. *A. Saifer* und *M. Kornblum*[307] führen die Chloridbestimmung in biologischen Flüssigkeiten mit Hilfe von Adsorptionsindikatoren aus und berichten über die Verwendung von Dichlorfluorescein bei der maßanalytischen Mikrochloridbestimmung von Cerebrospinalflüssigkeiten und im Blutserum, die sie in der Weise durchführen, daß die mit Alkohol-Äther-Gemisch (3 : 1) versetzte Spinalflüssigkeit nach Zusatz von 2 Tropfen Indikatorlösung (0,05% Dichlorfluorescein in 70%igem Alkohol) direkt mit $^1/_{50}$ n-$AgNO_3$-Lösung bis zum Auftreten einer Rosafärbung titriert wird, wobei Proteine nicht gefällt werden. Hingegen ist bei der Analyse von Blutserum so zu verfahren, daß nach Zusatz der Alkohol-Äther-Mischung gründlich geschüttelt und dann kräftig zentrifugiert und nach Zusatz von Indikatorlösung die überstehende Flüssigkeit wieder bis zur beginnenden Rosafärbung mit der $AgNO_3$-Lösung titriert wird. Die Genauigkeit ist bei 1 mg NaCl in der Spinalflüssigkeit $\pm 1\%$, bei Blutserum $\pm 2\%$, eine Genauigkeit, die bei Verwendung verdünnterer Titrierflüssigkeiten noch erhöht werden kann, wobei dann allerdings ein weniger scharfer Umschlagspunkt mit in Kauf genommen werden muß. Diese Methode geht auf die von *B. Bullock* und *P. L. Kirk*[308] mitgeteilte volumetrische Mikrobestimmung von Chlorid- und Kaliumionen und ihre Anwendung auf Seewasser zurück. Die Autoren

---

[304] *R. K. Christy* und *W. Robson*, Biochemical Journ. **22**, 571 (1928); Chem. Ztrbl. **1929 I**, 1242.

[305] *A. Baudouin* und *J. Lewin*, Compt. rend. Soc. Biologie **104**, 485 (1930); Chem. Ztrbl. **1930 II**, 2680.

[306] *L. T. Fairhall* und *J. W. Heim*, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 968 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 2982.

[307] *A. Saifer* und *M. Kornblum*, Journ. biol. Chemistry **112**, 117 (1935); Chem. Ztrbl. **1936 I**, 4474.

[308] *B. Bullock* und *P. L. Kirk*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **7**, 178 (1935); Chem. Ztrbl. **1935 II**, 2563.

führen die Chloridtitration mit $^1/_{200}$ n-$AgNO_3$-Lösung mit Hilfe einer in 0,02 ccm geteilten 10 ccm-Bürette aus und verwenden als Indikator 2 Tropfen einer 0,01%igen Dichlorfluoresceinlösung, wobei die annähernd neutrale Probe vor der Titration mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt wird. Die Anwesenheit größerer Mengen PO_4-Ionen wirkt dabei störend. Auch die Bestimmung des Kaliums wird auf eine solche von Chlorionen zurückgeführt, indem die Fällung von Kaliumchloroplatinat mit metallischem Magnesium zu Platin reduziert und das in Lösung bleibende Chlor mit $AgNO_3$ und Dichlorfluorescein wie oben ermittelt wird.

O. M. Piko und *J. Murtagh*[309] verfahren zur Bestimmung von Chlor in Geweben so, daß sie nach Auflösen desselben in konz. NaOH, Ansäuern und Fällen der Proteine mit Phosphorwolframsäure im Filtrat das Chlor nach *Austin* und *van Slyke* (vgl. Fußnote 248, S. 319) bestimmen. *E. Urbach* und *P. Fantl*[310] benützen zur Bestimmung von Chlor in kleinsten Gewebsmengen die Methode von *Bang*, die sie entsprechend abändern, wobei bezüglich der näheren Einzelheiten auf das Original verwiesen sei. *E. H. Callow*[311] wendet hingegen zur Bestimmung von Chlor in tierischen Geweben eine abgeänderte *Volhard*sche Methode an, wobei die Bestimmung im wäßrigen und eingedampften Auszug des fein zerkleinerten Materials ausgeführt wird. *S. B. Altschuler*[312] teilt in einer Arbeit über die Bestimmung von Chloriden in Rohhaut mit, daß Versuche mit verschiedenen Verfahren bei Salzlake und Rohhaut die Überlegenheit der Methode von *van Slyke* ergeben haben. Da *F. W. Sundermann* und *P. Williams*[313] gefunden haben, daß in gewissen biologischen Materialien nach der Methode von *Carius*, *van Slyke* (s. Fußnote 261, S. 320) und auch *Wilson* und *Ball* (s. Fußnote 280, S. 322) unbefriedigende Werte für Chlor erhalten werden, führen sie die Bestimmung von Chloriden in Geweben[313] in der Weise durch, daß das gut zerkleinerte Material zunächst im Dampfbad mit KOH digeriert, hierauf mit HNO_3 gegen Methylorange neutralisiert und ein geringer Überschuß von $AgNO_3$ und konz. HNO_3 zugesetzt wird; nach erfolgter Koagulation des AgCl bei Dampftemperatur und Filtration wird der Niederschlag gründlich mit heißem Wasser nachgewaschen und dann im Filtrat der Überschuß an Silber-

[309] *O. M. Piko* und *J. Murtagh*, Compt. rend. Soc. Biologie **86**, 405 (1922); Chem. Ztrbl. **1922 II**, 922.

[310] *E. Urbach* und *P. Fantl*, Wien. klin. Wchschr. **38**, 384 (1925); Chem. Ztrbl. **1925 I**, 2325.

[311] *E. H. Callow*, Biochemical Journ. **23**, 648 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 3704.

[312] *S. B. Altschuler*, Beherrsch. d. Techn. (Ser. Lederind.) **1932**, 54; Chem. Ztrbl. **1933 I**, 3857.

[313] *F. W. Sundermann* und *P. Williams*, Journ. biol. Chemistry **102**, 279 (1933); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 2321.

nitrat mit Rhodanidlösung zurücktitriert. Vergleichsanalysen mit den bewährten Methoden von *J. F. Lemp* und *M. Broderson* [Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 2069 (1917); Chem. Ztrbl. **1918 I**, 377: „Eine Methode zur Bestimmung von Halogen in organischen Verbindungen": Oxydation der organischen Verbindung in der *Parr*schen Schwefelbombe (Becher mit aufschraubbarem Verschluß) mit Na_2O_2, Zerstören des Na_2O_2 durch Kochen, Zusatz von überschüssigem $AgNO_3$, Koagulieren des Silberhalogenids und Ansäuern; Reduktion eventuell gebildeter Oxysäuren der Halogene am besten mit Hydrazinsulfat] und *J. J. Thompson-U. O. Oakdale* [Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1195 (1930); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 3085: „Eine allgemeine Methode zur Bestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen": Oxydation mit rauchender H_2SO_4 und H_2O_2, Kaliumpersulfat oder CrO_3, Auffangen der Halogene in Natriumarsenitlösung und volumetrische oder gravimetrische Bestimmung; Jodverbindungen werden mit rauchender H_2SO_4 und H_2O_2 zersetzt, etwa gebildetes Jodat mit Hydrazinsulfat reduziert, metallfreie Chlor- und Bromverbindungen mit $CuSO_4$ erhitzt, mit 95%iger H_2SO_4 und Kaliumpersulfat gekocht und die Halogene nach Zusatz von $KMnO_4$ übergetrieben; schwer oxydierbare Substanzen werden mit rauchender H_2SO_4 und CrO_3 verbrannt.] ergaben eine Genauigkeit von $\pm 2\%$.

J. Werder[314] bestimmt den Chlorgehalt in Milch ohne Veraschung in der Weise, daß er nach Kochen mit HNO_3 ($d = 1{,}15$) eine gemessene Menge $AgNO_3$ zusetzt, nach dem Absitzen auf dem Wasserbad erkalten läßt, das abgeschiedene Fett entweder durch Filtration oder Ätherzusatz entfernt und in der vom Fett befreiten Lösung den Ag-Überschuß durch Titration nach *Volhard* ermittelt. Dieses Verfahren gibt trotz der wesentlichen Vereinfachung befriedigende Übereinstimmung mit den nach der Veraschung durch Titration erhaltenen Werten. Trotzdem wird es von *H. Weiss*[315] als noch zu umständlich befunden, der auch darauf hinweist, daß die gefundenen Ergebnisse für Chlor aus der Milchasche nach *G. Koestler* [Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **11**, 155 (1920); Chem. Ztrbl. **1920 IV**, 542] ungenau sind, da beim Veraschen der Milch ganz erhebliche Chloridverluste eintreten können. *Weiss* nimmt die Bestimmung des Chlorgehaltes der Milch in der Art vor, daß er mit $Al_2(SO_4)_3$ und NaOH enteiweißt und nach *Mohr* titriert; Parallelbestimmungen stimmen untereinander gut überein, liegen aber durchwegs etwas höher als die aus der Milchasche gefundenen Werte. *D. Raquet* und *A. Kerleveo*[316]

---

[314] *J. Werder*, Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **12**, 37 (1921); Chem. Ztrbl. **1921 II**, 907.

[315] *H. Weiss*, Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **12**, 133 (1922); Chem. Ztrbl. **1922 II**, 399.

[316] *D. Raquet* und *A. Kerleveo*, Ann. Falsifications **20**, 580 (1927); Chem. Ztrbl. **1928 I**, 1468.

(vgl. auch Fußnote 275, S. 322) nehmen die Ermittlung der Chloride in Milch in der Weise vor, daß sie die Klärung mit $K_4[Fe(CN)_6]$ und Zinkacetat nach *Carrez* ausführen oder mit $KMnO_4$ und HNO_3 bei Gegenwart von $AgNO_3$ oxydieren und nach *Volhard* titrieren; die übliche Klärung mit Bleiacetat bedingt keine Chlorverluste, ist aber mit einer etwas schwierigen Filtration verbunden (vgl. auch Fußnote 269, S. 321, und Fußnote 302, S. 327). Eine ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung und Ausführung einer elektrometrischen Bestimmung von Chlor in Milch gibt *Th. Sundberg*,[317] die nach einmaliger Bestimmung des Umschlagspotentials schneller und genauer ausführbar ist als die Bestimmung nach *Volhard-Drost*,[320] auch auf gefärbte Milch angewendet werden kann und nur eine einzige Titrationsflüssigkeit erfordert. Auch *H. Schorstein*, *G. Jander* und *O. Pfundt*[318] berichten über eine direkte Bestimmung des Chlorions in Milch mit Hilfe der visuellen Leitfähigkeitstitration und finden auf Grund ihrer Versuche, daß die konduktometrische Chlorbestimmung durch ihre Einfachheit, genauen Ergebnisse und kurze Dauer vorteilhaft ist. *A. Beckel*[319] beschreibt einen Reformtitrierapparat mit Milligrammteilung zur Bestimmung des Chlors in Milch nach *Volhard-Drost*.[320] *J. Drost* gibt dort zwei einfache Verfahren der Chlorbestimmung in Milch an, wobei er bei dem einen die Milch direkt nach *Volhard* in stark salpetersaurer Lösung bis zur einige Minuten bleibenden Rotfärbung titriert und bei dem anderen im Filtrat der salpetersauren Milch die Bestimmung in gleicher Weise durchführt. Er weist auch darauf hin, daß bei der direkten Titration nach *Mohr* der Endpunkt sehr unscharf ist und beim Veraschen der Milch bedeutende Chlorverluste auftreten (vgl. dazu auch *H. Weiss*, s. Fußnote 315, S. 330). Den Chlorgehalt in kleinen Mengen Frauenmilch ermittelt *B. Sjollema*[321] ebenfalls nach *Volhard* und verfährt dabei so, daß er die mit $AgNO_3$-Lösung und 50%iger HNO_3 versetzte Milch auf 100° erhitzt und nach Zusatz von $KMnO_4$ und Eisen-Ammoniumalaun mit Rhodankalium zurücktitriert. Ein zweites angegebenes Verfahren beruht auf dem gleichen Prinzip und gestattet, den Chlorgehalt ohne Titration zu schätzen. *L. Davies*[322] vergleicht bei seinen Bestimmungen der Chloride in Molkereiprodukten und biologischem Material zunächst die trockene und nasse Veraschung und kommt

---

[317] *Th. Sundberg*, Ztschr. Unters. Lebensmittel **56**, 32 (1928); Chem. Ztrbl. **1929 I**, 705.

[318] *H. Schorstein*, *G. Jander* und *O. Pfundt*, Angew. Chem. **42**, 335 (1929); Chem. Ztrbl. **1929 I**, 2712.

[319] *A. Beckel*, Chem.-Ztg. **55**, 818 (1931); Chem. Ztrbl. **1932 I**, 306.

[320] *J. Drost*, Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **45**, 246 (1923); Chem. Ztrbl. **1923 IV**, 737.

[321] *B. Sjollema*, Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **75**, 3547 (1931); Chem. Ztrbl. **1932 I**, 2745.

[322] *L. Davies*, Analyst **57**, 79 (1932); Chem. Ztrbl. **1932 II**, 2756.

zu dem Schlusse, daß die nasse Veraschung zweckmäßiger sei, da bei der trockenen leicht Chlorverluste eintreten können. Auch er benützt die *Volhard*sche Methode und verfährt dabei so, daß er die Milch oder biologische Flüssigkeit nach Zusatz einer bekannten Menge von $AgNO_3$ mit Permanganat und konz. HNO_3 bis zum Klarwerden kocht, zur leichteren Erkennung des Endpunktes der Titration Harnstoff und Aceton zusetzt und nach Zugabe von Eisenalaun mit Kaliumrhodanidlösung zurücktitriert. Bei festen Untersuchungsproben wird in ähnlicher Weise verfahren und im Anschluß daran werden noch Erfahrungen und Ergebnisse bei Analysen von Milch, Trockenmilch, Käse, Butter, Brot, Zwieback, Fleischpaste und Fischen mitgeteilt. *E. Geyer* und *A. Rotsch*[323] wenden die mercurimetrische Methode von *Votoček* (s. Fußnote 231, S. 316) auf die Chlorbestimmung in Milch an, die sie im wäßrigen Aluminiumsulfatfiltrat ausführen. Sie finden damit eine hinreichende Übereinstimmung mit den nach *Mohr* erhaltenen Werten, während das Verfahren nach *Volhard* zu niedrige Werte ergeben soll. Die Titration wird mit einer $^1/_{35,5}$ n-$Hg(NO_3)_2$-Lösung ausgeführt. Es wird dabei auf schwarzem Untergrunde nach Zusatz von Nitroprussidnatrium bis zum Auftreten einer Opalescenz von gebildetem Nitroprussidquecksilber titriert und von der verbrauchten Menge 0,1 ccm als Trübungskorrektur in Abzug gebracht.

A. E. Parkes[324] bestimmt das Chlor in Lumpen in der Weise, daß er den wäßrigen Auszug verdampft, die organische Substanz durch Erhitzen zerstört und das Chlor mit gestellter Silberlösung titriert.

E. C. V. Cornish und *J. Golding*[325] verfahren zur Bestimmung der Chloride in Käse in der Art, daß sie ihn mit starker, stickstofffreier Schwefelsäure im *Kjeldahl*-Kolben zersetzen und die entweichende Salzsäure in vorgelegter $AgNO_3$-Lösung, die stark salpetersauer gehalten wird, auffangen und den Silberüberschuß im Filtrat vom Chlorsilber nach *Volhard* zurücktitrieren. In dem im Kolben befindlichen Rückstand kann der Stickstoffgehalt nach *Kjeldahl* ermittelt werden. Die genaue Beschreibung und Handhabung der Apparatur wie der Arbeitsweise ist im Original angegeben.

J. D. Filippo und *W. Adriani*[326] weisen bei ihrer Aschenbestimmung im Weißbrot darauf hin, daß sowohl die übliche Aschenbestimmung als auch die Bestimmung von Chlorid infolge der Verflüchtigung von NaCl

---

[323] *E. Geyer* und *A. Rotsch*, Ztschr. Unters. Lebensmittel **65**, 66 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 2480.

[324] *A. E. Parkes*, Chem. News **108**, 177 (1913); Chem. Ztrbl. **1913 II**, 1894.

[325] *E. C. V. Cornish* und *J. Golding*, Analyst **46**, 197 (1915); Chem. Ztrbl. **1915 II**, 163.

[326] *J. D. Filippo* und *W. Adriani*, Chem. Weekbl. **12**, 570 (1915); Chem. Ztrbl. **1915 II**, 559.

und auch zufolge Umsetzungen während des Veraschens falsche Werte ergeben, und empfehlen zur Veraschung die Sulfatmethode. Der Gehalt an Kochsalz im Brot soll in der mit Kalk versetzten Asche durch Titration nach *Volhard* bestimmt werden. Beide Verfasser berichten übrigens später,[327] daß bei der Chlorbestimmung in kochsalzhaltigen Nahrungsmitteln die Werte, die unter Zusatz von Soda erhalten wurden, besser sind als die mit CaO, die zu niedrig liegen. Auch *K. Scheringa*[328] weist darauf hin, daß auch im „Codex" eine alkalische Veraschungsmethode enthalten ist, wobei in einfacher Weise der Chloridgehalt so bestimmt werden kann, daß das pulverisierte Brot mit Wasser ausgekocht, mit Alkohol versetzt, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in einem aliquoten Teil nach *Mohr* titriert wird. Die so gefundenen NaCl-Werte liegen durchwegs höher als die von *Filippo* und *Adriani* (s. oben). In Übereinstimmung mit den beiden letzteren berichtet *C. K. Zijlstra*[329] über die Kochsalz- und Aschenbestimmung im Brot, daß die dabei auftretenden NaCl-Verluste beim Veraschen nicht bloß auf eine Verflüchtigung, sondern auch auf eine Umsetzung zurückzuführen sind, wofür er in erster Linie die im Brot vorkommenden sauren Phosphate verantwortlicht macht. *K. Scheringa*[330] empfiehlt schließlich für die Praxis zur Chlorbestimmung im Brot, das gepulverte Brot mit schwefelsaurem Wasser zu kochen, nach Zusatz von HNO_3 mit überschüssiger $AgNO_3$-Lösung zu versetzen und nach gründlichem Durchschütteln und Filtrieren den Überschuß zurückzutitrieren. Auch die Veraschung mit Na_2CO_3 wird als empfehlenswert angegeben. Eine verbesserte Methode zur Bestimmung von Chlor in Organen und Nahrungsmitteln beschreibt *M. Birner*,[331] wobei er sich ebenfalls der alkalischen Zersetzung bedient, die er so durchführt, daß das frische oder getrocknete Material in einem schmalen und hohen Nickeltiegel mit der 2- bis 3fachen Menge NaOH überschichtet und auf dem Wasserbad bis zum völligen Zerlaufen erhitzt wird. Die Oxydation wird dann in der Art vervollständigt, daß unter allmählichem Salpetersäurezusatz die Temperatur langsam auf 120° gesteigert und schließlich noch kurze Zeit nicht über 450° erhitzt wird. Nach dem Erkalten und Lösen der weißen Schmelze in Wasser und Filtration wird das Chlor nach *Volhard* bestimmt, wobei vor der Titration nach Zugabe der $AgNO_3$-Lösung zur Vertreibung gebildeter Nitrite zum Sieden erhitzt und die letzten Nitritspuren durch Zusatz von einigen Tropfen Permanganatlösung entfernt werden. Die Analysendauer beträgt 3 bis

[327] *J. D. Filippo* und *W. Adriani*, Chem. Weekbl. **12**, 703 (1915); Chem. Ztrbl. **1915 II**, 809.

[328] *K. Scheringa*, Chem. Weekbl. **12**, 702 (1915); Chem. Ztrbl. **1915 II**, 809.

[329] *C. K. Zijlstra*, Chem. Weekbl. **12**, 745 (1915); Chem. Ztrbl. **1915 II**, 809.

[330] *K. Scheringa*, Chem. Weekbl. **12**, 749 (1915); Chem. Ztrbl. **1915 II**, 809.

[331] *M. Birner*, Ztschr. ges. exp. Medizin **61**, 700 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 II**, 2582.

4 Stunden und die erhaltenen Werte sollen sehr genau sein. *D. W. Kent-Jones* und *C. W. Herd*[332] verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Mengen Chlor im Mehl so, daß sie im Petroläther extrakt einer größeren Menge Mehl (500 g) vorhandene Fette mit alkoholischer KOH verseifen und schließlich im Muffelofen bei 500° veraschen. In der salpetersauren Lösung der Asche wird dann das Chlor nach näheren Angaben nach *Volhard* bestimmt. Der Gehalt unbehandelter Mehle wird zu 1 Teil Chlor in 1 Million Teilen Mehl, bei behandelten Mehlen zu 4 : 1 Million gefunden. Beim Chromatverfahren stören die vorhandenen Phosphate und werden zu hohe Werte gefunden, die aber fast richtig werden, wenn vorher die Phosphorsäure mit Calciumcarbonat und Ammoniak gefällt wird.

A. W. Meyer[333] gibt in seiner chemischen Analyse einiger wichtiger Backhilfsmittel unter anderem auch eine qualitative und quantitative Analysenvorschrift für die Bestimmung von Chlor an. *C. E. Budlovsky*[334] weist zunächst in seiner Arbeit über die Chloridbestimmung in den Produkten der Zuckerfabrikation ebenfalls darauf hin, daß die Bestimmung in der Carbonatasche zu niedrige Werte liefert, und findet, daß die Chlorverluste bei der Verbrennung vom Verhältnis des Chlors zu den übrigen Aschenbestandteilen und den organischen Stoffen und schließlich auch von der Geschwindigkeit der Veraschung abhängen. Es werden zur genauen Bestimmung des Chlors zwei Verfahren angegeben, von denen das erste für in Wasser oder verdünnter Salpetersäure lösliche Stoffe zu verwenden ist, wobei die saure Lösung zunächst mit wenig überschüssiger $AgNO_3$-Lösung versetzt, durch Fällen des AgCl mit $FePO_4$ geklärt, zentrifugiert und, ohne zu waschen, getrocknet wird. In einem besonderen, im Original abgebildeten und beschriebenen Apparat wird dann das AgCl unter Anwendung von Kupfer als Katalysator mit heißer, konz. H_2SO_4 zerlegt, die HCl in Wasser aufgefangen und nach *Votoček* (s. Fußnote 231, S. 316) titriert. Beim zweiten Verfahren, das für unlösliche Stoffe gilt, wird im selben Apparat unmittelbar mit siedender, konz. H_2SO_4 die Zersetzung nach *Vaubel-Scheuer* vorgenommen und wie beim ersten Verfahren die Bestimmung zu Ende geführt. *J. A. Ambler* und *S. Byall*[335] berichten in ihrer vierten Mitteilung über Verunreinigungen in Weißzucker über die direkte Ermittlung von Chloriden — die gravimetrisch durchzuführen infolge des geringen Chloridgehaltes (<0,44%) unpraktisch wäre — durch Titration der wäßrigen Zuckerlösung (100 g in 150 ccm H_2O) mit

[332] *D. W. Kent-Jones* und *C. W. Herd*, Journ. Soc. chem. Ind. **49**, Transact. 223 (1930); Chem. Ztrbl. **1931 I**, 3189.

[333] *A. W. Meyer*, Cereal Chem. **8**, 482 (1931); Chem. Ztrbl. **1932 I**, 1172.

[334] *C. E. Budlovsky*, Listy Cukrovarnické **46**, 277 (1928); Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. **42**, 421 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 II**, 402.

[335] *J. A. Ambler* und *S. Byall*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **4**, 379 (1932); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 1611.

$^1/_{50}$ n-$AgNO_3$-Lösung und Kaliumchromat als Indikator. *E. Elser*[336] führt in seinem Beitrag zur Analyse des Honigs mit besonderer Berücksichtigung der anorganischen Bestandteile die Bestimmung der Chloride in der Weise aus, daß zunächst die gewogene Probe Honig in kaltem Wasser gelöst, mit konz. Salpetersäure, überschüssiger $^1/_{100}$ n-$AgNO_3$-Lösung und Perhydrol versetzt und dann zum Sieden erhitzt wird. Tritt nach zwei Minuten nicht vollständige Entfärbung ein, dann muß nochmals Perhydrol zugegeben werden. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird dann mit $^1/_{100}$ n-Rhodanammoniumlösung der Silberüberschuß zurücktitriert. *H. Hinglais*[337] führt den Aufschluß zur Bestimmung von Chlor und Schwefel so durch, daß er die Probe mit reinster Soda im Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom erhitzt, wobei bei richtig geleiteter Operation das gesamte Chlor als NaCl in der Schmelze enthalten ist, die in HNO_3 gelöst und in der das Chlor am besten cyanoargentometrisch nach *G. Denigès*[338] bestimmt wird, der bekanntlich die alte *Liebig*sche Methode durch Verwendung von KJ als Indikator wesentlich verbessert und die Durchführung auch in ammoniakalischer Lösung ermöglicht hat. Zur Bestimmung von Chlor in Kohle empfehlen *W. A. Selwig* und *F. H. Gibson*[339] die Verbrennung in der Bombe mit feuchtem Sauerstoff bei 30 atü, Fällung mit gestellter, überschüssiger $AgNO_3$-Lösung und Rücktitration des Überschusses nach *Volhard*. *J. Foucry*[340] berichtet über eine Methode zur volumetrischen Bestimmung von Chloriden mit Hilfe der Reaktion von *Ionesco-Matiu* und *Popesco*, die aber gewissermaßen eine Umkehrung dieser Reaktion darstellt und die Chloridbestimmung mit gestellter Mercurisulfatlösung und Nitroprussidnatrium als Indikator vorzunehmen gestattet und besonders bei biologischen Untersuchungen, wie Harnanalysen, sehr geeignet und den Methoden von *Denigès*[338] und *Charpentier-Volhard* überlegen ist [vgl. dazu auch: *Votoček* (s. Fußnote 231, S. 316)]. *E. Tschopp*[341] beschreibt eine Mikromethode zur Bestimmung der Chloride in biologischen Flüssigkeiten und Organen, die darauf beruht, daß die Eiweißkörper mit Trichloressigsäure gefällt, das Chlorion mit salpetersaurer $^1/_{50}$ n-$AgNO_3$-Lösung niedergeschlagen und das überschüssige $AgNO_3$ nach Zusatz von Stärkelösung mit

[336] *E. Elser*, Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **16**, 38 (1925); Chem. Ztrbl. **1925 II**, 869.

[337] *H. Hinglais*, Bull. Sciences pharmacol. **33**, 625 (1926); Chem. Ztrbl. **1927 I**, 634.

[338] *G. Denigès*, Compt. rend. Acad. Sciences **117**, 1078 (1893); Chem. Ztrbl. **1894 I**, 354. — Vgl. auch *H. Drehschmidt*, Journ. Gasbel. **35**, 225 (1892); Chem. Ztrbl. **1892 I**, 1006.

[339] *W. A. Selwig* und *F. H. Gibson*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **5**, 189 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 642.

[340] *J. Foucry*, Bull. Sciences pharmacol. **39**, 172 (1932); Chem. Ztrbl. **1932 II**, 1663.

[341] *E. Tschopp*, Mikrochemie **5**, 161 (1927); Chem. Ztrbl. **1928 I**, 386.

$^1/_{50}$ n-KJ-Lösung bis zur Blaufärbung titriert wird. Die Oxydation von Organen erfolgt mit konz. HNO_3 und Perhydrol, die Bestimmung selbst in gleicher Weise. *Tschopp* gibt auch einen Universalapparat für die Mikroanalyse an, in dem die Veraschung im geschlossenen System[342] erfolgt, und einen solchen zur einfachen Veraschung, wobei zur folgenden Chlorbestimmung vor der Veraschung eine gemessene Menge Silbernitratlösung zugesetzt werden muß. Eine Schnellmethode zur Chlorbestimmung beschreibt *P. Grabar*,[343] wobei das Chlor mit Chromschwefelsäure in der Hitze in Freiheit gesetzt, bei Gegenwart von Sulfit in Alkali aufgefangen und das gebildete Alkalichlorid volumetrisch mit Silbernitrat ermittelt wird. *C. Häbler* und *B. Noetzel*[344] berichten in ihren Beiträgen zur Mikromethodik neben der Beschreibung einer modifizierten *Bang*schen Bürette auch über eine Mikrobestimmung von Chlor, die eine Kombination der Makro-*Volhard*-Methode[345] und der Mikromethode von *M. Claudius*[346] darstellt. Die Autoren benützen die Methode zur Analyse von Blut oder Serum, das sie mit konz. Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitratlösung (0,35 mol.) über kleiner Flamme veraschen, worauf nach dem Erkalten Permanganat (5%ig) bis zur rötlichen Färbung zugesetzt und dann mit Eisen-Ammoniumalaunlösung entfärbt wird. (Bei Gesamtblut bleibt eine gelbgrüne bis graue Farbe bestehen.) Der Silberüberschuß wird hierauf mit Rhodanammoniumlösung bis zum Farbumschlag in Lachsrot zurücktitriert, wobei eine Bestimmung in fünf Minuten durchgeführt werden kann. Die erwähnte, neue Mikrobestimmungsmethode für Chloride im Blut und anderen eiweißhaltigen Medien von *M. Claudius*[346] beruht darauf, daß Blut oder Serum mit Silbernitratlösung und konz. Salpetersäure bis zum Lösen des Eiweißniederschlages erwärmt, durch Kochen eingeengt und mit Permanganatlösung geklärt wird. Nach Lösen des Braunsteins mit Salpetersäure, Zusatz von Eisennitrat und Alkohol (Silberrhodanid ist darin noch weniger löslich als in Wasser; Eisenrhodanid ist kaum dissoziiert) wird nach dem Abkühlen mit $^1/_{100}$ n-Kaliumrhodanidlösung der Silberüberschuß zurücktitriert. *D. H. Cowie* und *D. T. Gibson*[347] lehnen sich bei

[342] *E. Tschopp*, Biochem. Ztschr. **203**, 267 (1928); Chem. Ztrbl. **1929 I**, 2560.

[343] *P. Grabar*, Compt. rend. Soc. Biologie **102**, 27 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 2777.

[344] *C. Häbler* und *B. Noetzel*, Biochem. Ztschr. **214**, 201 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 II**, 276.

[345] *Volhard*, *Mandel* und *Steudel*, Minimetrische Methoden der Blutuntersuchung. Leipzig 1924. S. 42.

[346] *M. Claudius*, Acta med. scand. **61**, 4 (1924); Ber. ges. Physiol. **30**, 748, Ref.; Chem. Ztrbl. **1925 II**, 1198.

[347] *D. H. Cowie* und *D. T. Gibson*, Analyst **59**, 388 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 II**, 2424.

ihrer volumetrischen Mikrobestimmung von Schwefel und Chlor in organischen Verbindungen unter Verwendung einer Justierwaage unmittelbar an das *Pregl*sche Verbrennungsverfahren an (Quant. org. Mikroanalyse. 3. Aufl., Berlin 1930. S. 163), indem sie hinter das Schwefelabsorptionsrohr noch ein mit Glasspiralen gefülltes Absorptionsrohr anschließen, beide mit 5 ccm $^1/_{50}$ n-Na_2CO_3-Lösung befeuchten und nach vollendeter Verbrennung in den vereinigten Spülflüssigkeiten zunächst den Gesamtsäuregehalt ermitteln und dann nach Eindampfen auf 10 ccm darin nach *Volhard* die Chlorbestimmung durchführen. *B. Sjollema* und *J. W. Dienske*[348] verfahren zur Chlorbestimmung auf nassem Wege in organischen Substanzen in der Weise, daß sie die Probe (Grasproben, Leinmehl, Weizen) mit Wasser extrahieren, darin in alkalischer Lösung mit Permanganat oxydieren und dann das Chlor nach *Volhard* titrimetrisch bestimmen. Sie weisen auch darauf hin, daß die modifizierte Methode von *van Slyke* zur Chlorbestimmung im Blut auch für andere organische Substanzen (Futtermittel usw.) geeignet ist, während keine guten Ergebnisse durch die Methode von *D. E. Frear*[349] erhalten werden, der die Veraschung in der Weise vornimmt, daß die gemahlenen Pflanzen mit Wasser benetzt, nach dem Versetzen mit Magnesiumnitratlösung eingedampft und im bedeckten Tiegel im elektrischen Ofen zunächst auf 250° und schließlich auf 500° erhitzt werden. *G. Illari*[350] führt die Halogenbestimmung in organischen Substanzen nach elektrolytischer Oxydation durch, wobei er das elektrolytische Verfahren von O. *Gasparini* [Gazz. chim. Ital. (II), **37**, 426 (1907); Chem. Ztrbl. **1907 II**, 483] zur Zersetzung schwefelhaltiger organischer Stoffe in der Weise abändert, daß er die etwas schwierigere, vollständige Oxydation chlorhaltiger Körper ebenfalls in salpetersaurer Lösung, aber unter Anwendung von Mercurinitrat als Katalysator, bewirkt und die dabei entweichenden gasförmigen Produkte in mit einem Reduktionsmittel versetzter Kalilauge auffängt; bei Chlorbestimmungen wird Natriumsulfit, bei Brom- und Jodbestimmungen Arsentrioxyd als Reduktionsmittel verwendet. Brom und Jod werden in den erhaltenen Lösungen direkt, Chlor nach Fällen des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff volumetrisch nach *Volhard* bestimmt. Je nach der Zersetzlichkeit dauert die Oxydation 7 bis 15 Stunden, die aber ohne Belastung des Analytikers vor sich geht. Bezüglich der näheren Arbeitsweise und genauen Beschreibung der Apparatur sei auf das Original verwiesen. Es wird auch daran erinnert, daß bereits *K. Heller* [Ztschr. analyt. Chem. **76**, 408 (1929);

[348] *B. Sjollema* und *J. W. Dienske*, Biochem. Ztschr. **245**, 76 (1932); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 3733.

[349] *D. E. Frear*, Journ. biol. Chemistry **88**, 675 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 3733.

[350] *G. Illari*, Annali Chim. appl. **19**, 443 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 1188.

Chem. Ztrbl. **1929 II**, 612] die *Gasparini*sche Methode zur Bestimmung von Brom und Jod in organischen Substanzen verwendet hat, daß ihm die Chlorbestimmung aber infolge von Perchloratbildung Schwierigkeiten bereitete, die *Illari* jedoch in der angegebenen Weise überwinden konnte. *Heller* gibt auch noch an, daß sublimierende Stoffe und Anthrachinonderivate nach dieser Methode nicht zerstört und analysiert werden können.

Auch zur Bestimmung des Chlorgehaltes in den verschiedenen Wässern wird die Titration mit Silbernitrat in Anwendung gebracht, und es sei in diesem Zusammenhange nur auf die Arbeiten von *A. T. Stuart*[351] über die Anwendbarkeit der *Volhard*schen Methode zur Bestimmung von Chlor in Gebrauchswässern, von *J. Tillman* und *O. Heublein*[352] und *L. W. Winkler*[353] über die Bestimmung des Chlorions in natürlichen Wässern hingewiesen. *J. R. Neller*[354] berichtet über eine elektrometrische Chloridbestimmung in Pflanzenaschen und -säften und in Grundwässern, wobei er eine Silber-Silberchlorid-Elektrode als Indikatorelektrode und einen Platindraht, der in mit Chinhydron gesättigte Schwefelsäure vom $p_H = 3{,}1$ bis 3,3 eintaucht, als Bezugselektrode verwendet. Die salpetersauren Aschenauszüge werden mit Natronlauge neutralisiert, mit $^1/_5$ n-Schwefelsäure neuerlich angesäuert und dann mit Silbernitratlösung titriert. Fruchtsäfte müssen gelegentlich ebenfalls vor der Bestimmung verascht werden und stets sind Blindversuche durchzuführen. Die elektrometrische Bestimmung besitzt vor der volumetrischen den Vorzug der größeren Genauigkeit und kürzeren Analysendauer. Grundwässer, die Spuren von Sulfiden und beträchtliche Mengen von Sulfaten enthalten, werden nach dieser Methode mit ungefähr der gleichen Genauigkeit bestimmt wie nach der volumetrischen Chromatmethode, während jedoch der Endpunkt wesentlich besser zu beobachten ist, so daß sie bei sehr geringem Cl′-Gehalt vorteilhaft zur Anwendung gelangt.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von geringen Mengen Chlor (Halogen) in organischen Flüssigkeiten wird dann auch so verfahren, daß größere Mengen davon in einer geeigneten Apparatur im halogenfreien Luft- oder Sauerstoffstrom verbrannt und in den Verbrennungsgasen das Halogen nachgewiesen bzw. bestimmt wird. So berichten Schimmel u. Co.[355] über eine einfache und qualitative Methode zum Nachweis von Chlor

[351] *A. T. Stuart*, Journ. Amer. chem. Soc. **33**, 1344 (1911); Chem. Ztrbl. **1911 II**, 900.

[352] *J. Tillman* und *O. Heublein*, Chem.-Ztg. **37**, 901 (1913); Chem. Ztrbl. **1913 II**, 992.

[353] *L. W. Winkler*, Ztschr. analyt. Chem. **53**, 359 (1914); Chem. Ztrbl. **1914 II**, 162.

[354] *J. R. Neller*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **6**, 426 (1934); Chem. Ztrbl. **1935 I**, 2566.

[355] Ber. Schimmel u. Co. **1920**, 6; Chem. Ztrbl. **1921 II**, 415.

in Benzaldehyd, die auch zur quantitativen Ermittlung verwendet werden kann und die in der Folgezeit wesentlich verbessert und vervollkommnet wurde.[356] Der Benzaldehyd wird dabei in einer Asbestdochtlampe verbrannt, die gebildete HCl in Kalilauge aufgefangen, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, Einengen auf ein kleines Volumen, Neutralisieren gegen Phenolphthalein schließlich mit $^1/_{50}$ n-$AgNO_3$-Lösung nach *Mohr* mit Kaliumchromat als Indikator titriert. Es sind mit Hilfe dieses Verfahrens noch 0,005% Cl bestimmbar. Auch *F. Utz*[357] beschreibt in seiner Arbeit über den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Chlorverbindungen in Benzaldehyd die verschiedenen, bisher vorgeschlagenen Arbeitsweisen unter besonderer Berücksichtigung der verbesserten Verbrennungsmethode der Firma Schimmel u. Co. (s. oben) und führt die Chlorbestimmung in einem vereinfachten Apparat von *H. Baubigny* und *G. Chavanne* [Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1197 (1903); **138**, 85 (1904); Chem. Ztrbl. **1903 II**, 69; **1904 I**, 609] durch. Versuche mit Benzaldehyd, dem steigende Mengen Chlorbenzol zugesetzt wurden, ergaben befriedigende Ergebnisse. *K. Rübke*[358] hat den neueren Verbrennungsapparat von Schimmel u. Co. (s. oben[356]) weiter verbessert und ebenfalls an Mischungen von Benzaldehyd und Chlorbenzol die Genauigkeit des Verfahrens festgestellt. Zur Ermittlung des Chlorgehaltes in höher siedenden organischen Flüssigkeiten und auch in festen organischen Stoffen konnte durch Auflösen in Alkohol eine gleichmäßige Verbrennung erreicht werden. Um dabei eine Abscheidung gelöster Substanz an der Brennerdüse sicher zu vermeiden, wurde das Porzellanröhrchen für den Asbestdocht beim Schimmel-Apparat durch ein solches aus Glas ersetzt, an dessen Ende noch ein Platinröhrchen angeschmolzen war. Ist die Probe bromhaltig (Dibrombernsteinsäure in Benzaldehyd und Alkohol gelöst), so erfolgt die Absorption der gebildeten Bromwasserstoffsäure schwerer als die von Chlorwasserstoffsäure, kann aber ebenfalls im beschriebenen Apparat durchgeführt werden. Das Eindampfen wird nicht in saurer, sondern in alkalischer Lösung vorgenommen, um Verluste an HCl bzw. HBr zu vermeiden. Mit noch größerer Genauigkeit, und zwar bis zu 0,001% Cl, kann die quantitative Bestimmung von Chlor in Benzaldehyd mit dem von *J. Voigt*[359] angegebenen und bei Griesheim-Elektron im Gebrauch stehenden Apparat erreicht werden, in dem ebenfalls die organische Flüssigkeit, und zwar in einer Knallgasflamme verbrannt, die gebildete HCl durch Soda aufgefangen und das NaCl dann nach *Volhard* titrimetrisch bestimmt wird. Bezüglich der genauen Beschreibung der Apparatur, die große Substanzmengen zu verbrennen gestattet, und der

[356] Ber. Schimmel u. Co. **1921**, 56; Chem. Ztrbl. **1921 IV**, 771.
[357] *F. Utz*, Dtsch. Parfümerieztg. **8**, 71 (1922); Chem. Ztrbl. **1922 IV**, 408.
[358] *K. Rübke*, Angew. Chem. **36**, 156 (1923); Chem. Ztrbl. **1923 II**, 946.
[359] *J. Voigt*, Angew. Chem. **35**, 654 (1922); Chem. Ztrbl. **1923 II**, 1172.

Durchführung der Bestimmung sei auf das Original verwiesen. In diesem Zusammenhange sei auch die Arbeit von *C. G. Daubney* (s. Fußnote 195, S. 309) erwähnt, der die Verbrennungsprodukte über Silbergaze leitet, das Silberchlorid in Ammoniak löst, mit Salpetersäure fällt und das Silberchlorid zur Wägung bringt. Den Apparat von *Rübke* (s. Fußnote 358, S. 339) haben *N. M. Miloslavski* und *W. F. Wepretzkaja*[360] zu ihrer Schnellbestimmung des Chlors in organischen Verbindungen vereinfacht. Sie bringen ebenfalls eine 3- bis 5%ige Lösung der chlorhaltigen Substanz in Alkohol zur Verbrennung und erhalten bei aromatischen Verbindungen mit nicht über 50% Cl zuverlässige Werte, während bei chlorreichen aliphatischen Verbindungen um 1 bis 6% zu tiefe Werte gefunden werden. Auch die Methode der American Society for Testing Materials zur Schwefelbestimmung in Erdölprodukten und Petroleum beruht auf der Verbrennung des Öls in einer gewogenen, aus einem kleinen *Erlenmeyer*kölbchen hergestellten Lampe, die aber, wie *W. C. Smith*[361] angibt, zur Schwefel- und Chlorbestimmung in Terpentinöl ungeeignet ist, da es nicht gelingt, damit mit rauchloser Flamme die Verbrennung durchzuführen; wohl aber ist dazu die von *H. T. Kennedy* [Bestimmung von Schwefel in flüchtigen Brennstoffen: Ind. Engin. Chem. **20**, 201 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 I**, 2030] angegebene Verbrennungslampe gut brauchbar. Die A.S.T.M.-Lampe wird hingegen von *C. Wirth III.* und *M. J. Stross*[362] zur Bestimmung von Schwefel und Chlor in Gasolin verwendet. Es werden damit ebenso gute Werte erhalten wie bei der Verbrennung der Gasoline in der Bombe mit Sauerstoff. Dabei wurde der Chlorgehalt so ermittelt, daß die Verbrennungsgase durch eine Sodalösung bekannten Gehaltes geleitet und darin die Gesamtsäure (S und Cl) durch Rücktitration mit 0,0623 n-H_2SO_4 gegen Methylorange bestimmt wurden, während man dann in der neutralen Lösung das Chlor nach *Mohr* titrierte.

R. R. Matthews[363] bestimmt die Chloride im Petroleum, indem er sie in der Aceton-Wasser-Ausschüttlung mit $^1/_{20}$ n-$AgNO_3$-Lösung nach *Mohr* gegen Chromatlösung titriert. *F. Seiler*[364] berichtet unter anderem auch anläßlich der Bestimmung von Chlor in Wein, daß bei geringem Chlorgehalt die gewichtsanalytische Bestimmung unter Verwendung eines

---

[360] *N. M. Miloslavski* und *W. F. Wepretzkaja*, Chem. Journ., Ser. B, Journ. angew. Chem. **5**, 860 (1932); Chem. Ztrbl. **1933 I**, 3473.

[361] *W. C. Smith*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **3**, 354 (1931); Chem. Ztrbl. **1932 II**, 1085.

[362] *C. Wirth III.* und *M. J. Stross*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **5**, 87 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 969.

[363] *R. R. Matthews*, Ind. Engin. Chem. **13**, 325 (1921); Chem. Ztrbl. **1921 IV**, 485.

[364] *F. Seiler*, Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **47**, 135 (1924); Chem. Ztrbl. **1924 I**, 2836.

Gooch-Tiegels und die Titration nach *Volhard*, *Mohr*, *Geyand* gleich gute Werte ergeben, während die Werte in der essigsauren Lösung der Asche etwas zu hoch ausfallen. Bei hohen Chlorgehalten sind die gewichtsanalytische Methode sowohl beim Arbeiten mit einem *Gooch*-Tiegel als auch bei Verwendung eines Papierfilters und ebenso auch die titrimetrischen Bestimmungen in salpetersaurer oder essigsaurer Lösung der Asche verwendbar. Nach *Mohr* werden etwas zu hohe Werte gefunden, während die direkte Titration des Weines etwas zu niedrige Werte ergibt. Bei Rotwein ist auch das alte Verfahren von *Haas* (direkte titrimetrische Bestimmung) gut anwendbar, das auch bei der Analyse von Süßwein nach der Veraschung zur Chlorbestimmung am besten verwendet wird.

Zur Jod- und Chlorbestimmung in jodierten Ölen verfahren *T. T. Cocking* und *M. Middleton*[365] so, daß sie nach Umsetzung mit Zink in essigsaurer Lösung den Jodgehalt mit $^1/_{20}$ n-KJO_3-Lösung titrieren und den Chlorgehalt nach Ermittlung des Gesamthalogengehaltes mittels Titration nach *Volhard* durch Abzug des Jodgehaltes feststellen.

Kolorimetrische und nephelometrische Bestimmungsmethoden.

Auch auf kolorimetrischem Wege können Chloride ermittelt werden, eine Arbeitsweise, die ebenfalls zeitlich ziemlich weit zurückgreift. So berichten bereits *L. W. Andrews* und *H. F. Farr*[366] über eine Chloridbestimmung, die sich besonders zur kolorimetrischen Ermittlung von Spuren dieses Ions bei der Wasseranalyse eignet und die darauf beruht, daß durch Zusatz von Silberchromat zur Wasserprobe eine der darin enthaltenen Chloridmenge äquivalente Menge Chromat in Lösung geht, deren Farbtiefe nach dem Filtrieren oder Dekantieren gegen eine Kaliumchromatstandardlösung verglichen werden kann. Dabei kann das Silberchromat mit der Chloridlösung direkt verrührt werden und die Vergleichslösungen sind unbegrenzt haltbar. Das Verfahren selbst ist rascher auszuführen als die titrimetrische Bestimmung und besonders bei verdünnteren Lösungen von mindestens der gleichen Genauigkeit als diese. Auf dem gleichen Prinzip beruht die Methode von *M. Isaaks*,[366a] der 10 ccm Blutfiltrat [nach *Folin* und *Wu* (s. Fußnote 263, S. 320)] im Zentrifugenröhrchen bei Gegenwart von Magnesiumcarbonat mit überschüssigem Silberchromat versetzt, nach dem Zentrifugieren abfiltriert, dem Rückstand mit 10 ccm Wasser das noch zurückgehaltene

[365] *T. T. Cocking* und *G. Middleton*, Quarterly Journ. Pharm. Pharmacol. **4**, 175 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 3643.

[366] *L. W. Andrews* und *H. F. Farr*, Amer. Chem. Journ. **32**, 476 (1904); Chem. Ztrbl. **1905 I**, 45.

[366a] *M. Isaaks*, Journ. biol. Chemistry **53**, 17 (1922); Chem. Ztrbl. **1922 IV**, 738.

Chromat durch nochmaliges Zentrifugieren entzieht, es hierauf der Hauptmenge zufügt, eine stets vorhandene schwache Trübung mit verdünntem Ammoniak zum Verschwinden bringt und die so erhaltene Chromatlösung gegen eine Lösung von 0,4 g Kaliumchromat kolorimetrisch vergleicht, deren Wert durch Anwendung von 5 ccm $^1/_{50}$ n-Kochsalzlösung statt der 10 ccm Blutfiltrat bestimmt worden ist. *M. Dupray*[366b] findet sowohl bei Anwendung bestimmter Kunstgriffe als auch beim Arbeiten in saurer Lösung, daß die Färbungen des Alkalichromats nur schwer miteinander zu vergleichen sind, und ändert das Verfahren so ab, daß er die schließlich erhaltene Chromatlösung mit einem Überschuß an Kaliumjodid und verdünnter Schwefelsäure versetzt und die durch das freigewordene Jod bedingte Färbung kolorimetriert, wobei die Farbe des gleichzeitig gebildeten Chromsulfats so schwach ist, daß sie keine Störung verursacht. *L. v. Friedrich*[367] bestimmt die Magensäure in wenigen Tropfen Mageninhalt durch Vergleich der auf Kongopapier erzeugten Färbung mit einer Skala und beschreibt den dazu notwendigen, einfachen Apparat (Gastracidoskop). *R. Calatroni* und *E. Tschopp*[368] beschreiben eine neue kolorimetrische Mikromethode zur Bestimmung der Chloride in organischen Flüssigkeiten, die sie in der Weise durchführen, daß die Chloride in der Hitze mit überschüssiger titrierter Silbernitratlösung gefällt werden und nach dem Abzentrifugieren des Silberchlorids in einem aliquoten Teil der überstehenden Flüssigkeit der Überschuß an Silbernitrat — nach Zufügen von Gelatine als Schutzkolloid und genügend Schwefelwasserstoff — in Form von Silbersulfid mit einer Fehlergrenze von 2% kolorimetriert wird.

Bezüglich der kolorimetrischen Bestimmung mit Hilfe der „Graulösung" (s. Fußnote 187, S. 307) oder auch der Jodstärkereaktion sei auf die Arbeit von *E. J. Conway* (s. Fußnote 186, S. 307) verwiesen, der das Chlor insbesonders im Blut, Urin und auch Geweben bei einem Gehalt von 35 bis 7 γ direkt mit „Graulösung" und bei einem solchen von unter 7 γ mit Stärkelösung kolorimetrisch ermittelt. *W. N. Kolitschewa* und *R. W. Teiss*[369] prüfen in ihrer Untersuchung zur Methodik der Bestimmung kleiner Chlorkonzentrationen die Empfindlichkeit der verschiedenen hierzu benützten Methoden und verwenden zu Standardmessungen die nephelometrische Chlorbestimmung (als Silberchlorid), mit der noch 7 γ ionogenes Chlor ermittelt werden können.

[366b] *M. Dupray*, Journ. biol. Chemistry **58**, 675 (1924); Chem. Ztrbl. **1924 I**, 2291.

[367] *L. v. Friedrich*, Dtsch. med. Wchschr. **47**, 1258 (1921); Chem. Ztrbl. **1922 II**, 66.

[368] *R. Calatroni* und *E. Tschopp*, Biochem. Ztschr. **208**, 274 (1929); Chem. Ztrbl. **1929 II**, 1331.

[369] *W. N. Kolitschewa* und *R. W. Teiss*, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **62**, 1957 (1930); Ref. Mikrochemie **9**, 185, 246 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 2486.

Die potentiometrischen Methoden von *F. L. Hahn* und *G. Weiler*[370] und *F. L. Hahn* und *M. Frommer*[371] sind etwas genauer, gestatten aber nicht, Chlormengen unter 35 γ zu bestimmen, eine Grenze, die jedoch durch Zufügen bekannter Chloridmengen und Berechnung aus der Differenz zweier Bestimmungen bis zu 14 γ herabgedrückt werden kann. Mit der kolorimetrischen Methode konnten bei Anwendung von o-Toluidin[372] noch 1,5 γ in 100 ccm Wasser, bei Verwendung von Dimethyl-p-phenylendiamin[373] sogar 0,8 γ in 100 ccm Wasser mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Mit Hilfe der argentometrischen Titration konnten in 100 ccm Probe bis zu 0,07 bis 0,10 mg Chlor herab und mit der jodometrischen Methode bis 0,015 bis 0,02 mg Cl im gleichen Volumen festgestellt werden; die Durchführung der einzelnen untersuchten Methoden wird in der Arbeit genau beschrieben.

Sehr geringe Mengen von Chlor in kolloidaler Kieselsäure werden von *R. Zsigmondy* und *R. Heyer* (s. Fußnote 204, S. 311) nach Destillation mit Schwefelsäure nephelometrisch mit Silbernitrat nach *T. W. Richards* und *R. C. Wells*[374] bestimmt, wobei sie finden, daß am empfindlichsten (0,002 Millimol KCl in 100 ccm) der direkte Zusatz von Silbernitrat nach vorheriger Zugabe von 1 Tropfen konz. Schwefelsäure ist. *C. Stich*[375] teilt in seiner Arbeit zur Benützung der Opalescenz für die Messung geringer Mengen von Chloriden verschiedene Vergleichslösungen für die nephelometrische Prüfung einiger Arzneimittel auf Chlor mit. *T. v. Heidlberg*[376] führt die nephelometrische Bestimmung von Chlor (und Silber) in der Weise durch, daß er mit einer genau gemessenen Menge $^1/_{1000}$ n-Silbernitratlösung fällt, den Überschuß des Silbers nach Zusatz einer ungefähr äquivalenten Menge von Sulfidionen nephelometriert und von der angewandten Silbermenge in Abzug bringt. *A. W. Frost*[377] nimmt zur Frage der Chlorbestimmung in Bromiden

[370] *F. L. Hahn* und *G. Weiler*, Ztschr. analyt. Chem. **69**, 417 (1926); Chem. Ztrbl. **1927 I**, 1045. — Vgl. auch *F. L. Hahn* und *H. Wolf*, Chem.-Ztg. **50**, 674 (1926); Chem. Ztrbl. **1926 II**, 2328.

[371] *F. L. Hahn* und *M. Frommer*, Ztschr. physikal. Chem. **127**, 1 (1927); Chem. Ztrbl. **1927 II**, 960.

[372] *L. E. Porter*, Ind. Engin. Chem. **18**, 730 (1926); Chem. Ztrbl. **1926 II**, 1304.

[373] *K. Alftan*, Finska Kemistamfundets Medd. **36**, 109 (1927); Chem. Ztrbl. **1928 I**, 1306.

[374] *T. W. Richards* und *R. C. Wells*, Amer. Chem. Journ. **31**, 235 (1904); Chem. Ztrbl. **1904 I**, 1103. Die zum Vergleich dienenden Trübungen sind nach *R. C. Wells* [Amer. Chem. Journ. **35**, 508 (1906); Chem. Ztrbl. **1906 II**, 361] auf gleiche Weise hervorzurufen.

[375] *C. Stich*, Pharmaz. Ztg. **65**, 1009 (1920); Chem. Ztrbl. **1921 II**, 431.

[376] *T. v. Heidlberg*, Biochem. Ztschr. **192**, 238 (1928); Chem. Ztrbl. **1928 I**, 2735.

[377] *A. W. Frost*, U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy. Nr. 300. Transact. Scient. Inst. S.-T. D. Papers on Chemistry Nr. 3, 187 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 2128.

Stellung und findet für Gehalte von 0,05 bis 25,0% Cl die jodometrische Chloridbestimmung von *R. Berg* (s. Fußnote 272, S. 321) gut geeignet, die sowohl nephelometrisch als auch gravimetrisch oder titrimetrisch durchgeführt werden kann. Eine eingehende Untersuchung der nephelometrischen Bestimmung von Chlorid und der dabei auftretenden Schwierigkeiten führen *I. M. Kolthoff* und *H. Yutzy*[378] durch und stellen den Einfluß fest, den die Alkohol- und die Silberionenkonzentration, ferner das Erwärmen auf 40°, das Stehenlassen und Schütteln der Suspension und schließlich auch fremde Elektrolyte (K-, Al-, Ba- und Zr-Nitrat und Na_2SO_4) haben. Sie geben auch eine eigene Fällungsmethode an, bei der die Chloridlösung zu einer Lösung von Alkohol, Silbernitrat und Salpetersäure gegeben wird. Die Methode eignet sich zur Bestimmung von 0,008 bis 0,42 mg Cl in 10 ccm Probe und gestattet, die Werte innerhalb von 2% zu reproduzieren. *W. M. Peschkowa* und *E. S. Prshewalski*[379] bestimmen den Chlorgehalt im Jodkalium dadurch, daß sie die wäßrige Lösung von KJ nach Zusatz von Schwefelsäure mit Permanganatlösung versetzen, nach kräftigem Schütteln den Permanganatüberschuß mit Wasserstoffsuperoxyd entfernen und in einem aliquoten Teil des Filtrates durch Ausschütteln mit Benzol das Jod extrahieren und in der farblosen, wäßrigen Schicht den Chlorgehalt nach Zusatz von Silbernitrat nephelometrieren. *N. N. Andrejew* und *J. M. Andrejewa*[380] führen die nephelometrischen Messungen mit Hilfe eines Photoelementes durch und benützen diese Bestimmungsart auch zur Ermittlung des Chloridgehaltes in natürlichen Wässern. Auch *H. B. Riffenburg*[381] benützt die nephelometrische Bestimmung, um Chlor im Regenwasser nachzuweisen. *A. B. Lamb, P. W. Carleton* und *W. B. Meldrum*[382] berichten über die Bestimmung des Chlors mit dem Nephelometer und verwenden diese Methode zur Entdeckung und Bestimmung sehr kleiner Mengen von Dichlordiäthylsulfid (Senfgas) in Luft, das sie in Wasser-Alkohol auffangen, wobei der Chlorgehalt nephelometrisch gemessen wird. Durch Erwärmen des AgCl-Niederschlages in 50%igem Alkohol auf 40° wird eine stärkere und konstantere Opalescenz als bei Zimmertemperatur erhalten. Der Chlorgehalt kann bei Konzentrationen zwischen 4 und $300 \cdot 10^{-16}$ Mol. noch mit einer Genauigkeit von 3 bis 4% gemessen werden. In Cerebrospinalflüssigkeit ermitteln *E. Prignault* und *A.*

---

[378] *I. M. Kolthoff* und *H. Yutzy*, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 1915 (1933); Chem. Ztrbl. **1933 II**, 253.

[379] *W. M. Peschkowa* und *E. S. Prshewalski*, Chem. Journ., Ser. A, Journ. allg. Chem. **3**, (65), 519 (1933); Chem. Ztrbl. **1934 II**, 97.

[380] *N. N. Andrejew* und *J. M. Andrejewa*, Chem. Journ., Ser. A, Journ. allg. Chem. **4**, (66), 594 (1934); Chem. Ztrbl. **1935 II**, 3420.

[381] *H. B. Riffenburg*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **7**, 14 (1935); Chem. Ztrbl. **1935 II**, 3558.

[382] *A. B. Lamb, P. W. Carleton* und *W. B. Meldrum*, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 251 (1920); Chem. Ztrbl. **1920 IV**, 2.

Berthou[383] den Chlorgehalt, indem sie mit $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lösung versetzen und die entstehende Opalescenz mit Standardlösungen vergleichen. *L. Leroy* und *M. Taillandier*[384] berichten, daß das *Vernes-Bricq-Yvon*-Photometer mit der von ihnen angegebenen Technik zur nephelometrischen Makro- und Mikrobestimmung von Chloriden (reduzierbaren Zuckern, Harnstoff und Harnsäuren) in Blut, Urin und Rückenmarksflüssigkeit geeignet ist. *A. Frost*[385] weist darauf hin, daß bei der nephelometrischen Bestimmung von Spuren von Chlorionen in Präparaten die Vergleichslösungen ebensoviel Salpetersäure oder Schwefelsäure und Salze enthalten müssen wie die Bestimmungslösung, wobei die Natur der Salze von untergeordneter Bedeutung ist, da 1 g Salz in 20 ccm die Trübung (von 1 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lösung und 0,02 bis 0,055 mg Cl' in 20 ccm) um rund 40% erhöht. *F. Alten* und *E. Hille*[386] führen in ihrer Arbeit über Mikrochlorbestimmungen auf nephelometrischem Wege und ihre Anwendung bei der Chlorbestimmung in organischen Substanzen aus, daß sich die bei der Abscheidung von geringen Cl-Mengen mit $AgNO_3$ entstehende Trübung als empfindliche nephelometrische Chlorbestimmungsmethode auswerten läßt, wobei der Trübungswert bei gleicher Chlorkonzentration abhängig ist von der Temperatur und der Gegenwart anderer Elektrolyte. Deshalb werden der zur Fällung benützten Silbernitratlösung schon von vornherein so viele Salze zugesetzt, daß der Gehalt der Probelösung an diesen Stoffen bedeutungslos wird (Zusammensetzung s. im Original). Die Untersuchungslösung muß vorher mit Natronlauge oder Salpetersäure neutralisiert werden und wird vor der Bestimmung für je 10 ccm Volumen mit 0,5 ccm 10%iger Schwefelsäure versetzt und 30 Minuten stehengelassen. Die Trübungsmessung wird mit dem *Pulfrich*-Photometer ausgeführt. Dem allfälligen Chlorgehalt der Reagenzien wird durch eine Blindprobe Rechnung getragen. Durch Vergleich mit Eichkurven, die unter den gleichen Bedingungen mit Kochsalzstandardlösungen erhalten wurden, und Berücksichtigung des Blindwertes kann der Chlorgehalt der Probe leicht ermittelt werden. Zur Zerstörung organischer Substanzen arbeiten die Verf. das Verfahren von *F. E. Beamish* [Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **6**, 352 (1934); Chem. Ztrbl. **1935 I**, 935] auf ein Mikroverfahren um und erhitzen die gewogene Probe im Nickeltiegel 45 Sekunden lang in der heißesten Stelle der Bunsenbrennerflamme mit Lactose und Natriumsuperoxyd. Nach dem Lösen in Wasser wird gegen

[383] *E. Prignault* und *A. Berthou*, Compt. rend. Soc. Biologie **84**, 417 (1921); Chem. Ztrbl. **1921 IV**, 173.

[384] *L. Leroy* und *M. Taillandier*, Compt. rend. Soc. Biologie **97**, 557 (1927); Chem. Ztrbl. **1927 II**, 1495.

[385] *A. Frost*, Trans. Inst. pure chem. Rg. **6**, 35 (1927); Chem. Ztrbl. **1928 I**, 230.

[386] *F. Alten* und *E. Hille*, Mikrochemie **19**, 118 (1936); Chem. Ztrbl. **1936 II**, 2629.

Bromthymolblau mit Salpetersäure neutralisiert, Schwefelsäure zugesetzt und zur Entfernung von Cyaniden 1 Stunde unter öfterem Schütteln auf 70 bis 80° erwärmt. Nach dem Erkalten wird von Kohleteilchen abfiltriert und in einem aliquoten Teil nach Zusatz von Silbernitratlösung nephelometriert. Dem Chlorgehalt der Reagenzien wird wieder durch einen Blindversuch Rechnung getragen. Die Werte von Heu, Kartoffelkraut, Lupinen, Roggen, Rüben und Zuckerrohr zeigen mit den makrochemisch erhaltenen befriedigende Übereinstimmung. *F. Utz*[387] bestimmt den Chloridgehalt in Blutserum auf refraktometrischem Wege, indem er im enteiweißten, salpetersauren Blutserum, dann von einer $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung und schließlich von einer Mischung aus beiden die Refraktion bestimmt und aus den erhaltenen Werten den NaCl-Gehalt berechnet. *E. Obermer* und *R. Milton*[388] berichten über eine mikrophotometrische Methode zur Chlorbestimmung, die sie als Schnellbestimmung von Chlor in biologischen Medien benützen, und schließen aus ihren Versuchen, daß die für Blut und Harn mitgeteilte mikrophotometrische Methode vorteilhaft auch als Serienschnellbestimmung für Liquor, Mageninhalt und andere biologische Flüssigkeiten verwendet werden kann.

Bezüglich einer quantitativen spektroskopischen Bestimmung sei in diesem Zusammenhang auf die Arbeit von *A. C. Shead* und *G. F. Smith*[389] verwiesen.

In ihrer Abhandlung über die Mikroanalyse von Gasen bestimmen *F. E. Blacet* und *G. D. McDonald*[390] die Chlorwasserstoffsäure entweder mit festem Ätzkali oder mit konz. Kalilauge.

Einen sehr empfindlichen Nachweis von Chlorionen findet man bei *S. Horiba* und *T. Kondo*[391] in ihrer Bemerkung zu der Arbeit: „Der *Weigert*-Effekt als eine allgemeine Eigenschaft gewisser kolloider Systeme". Der Nachweis beruht darauf, daß beim Belichten von Silbernitrat in Gelatine bei Abwesenheit von Chlorionen keine Farbänderung der Silberabscheidung feststellbar ist, während bei Anwesenheit geringster Mengen von Chlorionen durch die katalytische Wirkung des gebildeten Silberchlorides Silberabscheidung aus Silbernitrat erfolgt.

Im Gange der *Elementaranalyse* dürfte das Chlor (Halogene) erstmalig

[387] *F. Utz*, Schweiz. Apoth.-Ztg. **61**, 193 (1923); Chem. Ztrbl. **1923 IV**, 42.

[388] *E. Obermer* und *R. Milton*, Biochem. Ztschr. **251**, 329 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 2168.

[389] *A. C. Shead* und *G. F. Smith*, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 5295 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 I**, 1791.

[390] *F. E. Blacet* und *G. D. McDonald*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **6**, 334 (1934); Chem. Ztrbl. **1935 I**, 3572.

[391] *S. Horiba* und *T. Kondo*, Sexagint. Collection of Papers dedicated to *Yukichi Osaka*, in celebration of his 60. Birthday, Kyoto **1927**, 271; Chem. Ztrbl. **1928 II**, 21.

von *F. Emich* und *J. Donau*[392] mikroanalytisch bestimmt worden sein, die den Aufschluß nach *Carius* in Mikrobomben vornahmen und entsprechend der Verwendung einer *Nernst*-Waage das Halogensilber in den *Donau*schen Filterschälchen zur Wägung brachten. Auch *F. Pregl*[393] hat ursprünglich diese Art des Aufschlusses gewählt, ist aber dann in den folgenden Jahren[394] zur Verbrennung der Substanz im Perlen- oder Spiralrohr übergegangen, wobei die Vergasung und Verbrennung im Sauerstoffstrom über glühendem Platinkontakt vorgenommen wird. Die Verbrennungsprodukte gelangen hierauf mit natriumbisulfithaltiger Sodalösung in Berührung und die gebildeten Chloride (Halogenide) werden dann entweder nach dem Ansäuern mit Salpetersäure oder unmittelbar mit stark salpetersaurer Silbernitratlösung gefällt und schließlich das bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknete Silberchlorid (-halogenid) im *Pregl*schen Filterröhrchen zur Wägung gebracht. Diese Methode ist ganz allgemein anwendbar und gibt ausgezeichnete Werte, wenn auch ihre Durchführung besonders durch die etwas langwierige Herstellung der erforderlichen halogenfreien Reagenzien als nicht ganz einfach bezeichnet werden muß. Es hat sich daher auch in den letzten Jahren wieder mehr der Aufschluß in der Mikrobombe eingebürgert, wenn auch gelegentlich die vollständige Zerstörung der Substanz Schwierigkeiten bereiten kann, was ja schließlich auch seinerzeit der Grund war, der *Pregl* veranlaßte, die Verbrennung der Substanz im Perlenrohr auszuarbeiten. In diesem Zusammenhang sei auch auf das splitterfreie Öffnen von Bombenröhren nach *J. Unterzaucher* bzw. *P. Röscheisen*[395] hingewiesen.

S. Nomura und *J. Murai*[396] und auch *H. Dieterle*[397] haben das bekannte Makroverfahren von *H. Baubigny* und *G. Chavanne*[398] auf Mikromengen übertragen, das, wenn auch seine besondere Bedeutung im Hinblick auf die Trennung der Halogene zu beurteilen ist, auch zur Bestimmung von Chlor und Brom Anwendung finden kann. Das Prinzip der Methode beruht bekanntlich darauf, daß die organische Substanz mit Chromschwefelsäure oxydiert wird, wobei sich Chlor und Brom ver-

[392] *F. Emich* und *J. Donau*, Monatsh. Chem. **30**, 745 (1909); Chem. Ztrbl. **1910 I**, 762.

[393] In *E. Abderhaldens* Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. 5, S. 1307. Berlin. — *H. Lieb*, ebenda, Bd. 9, S. 665. Berlin 1918. — *H. Lieb* in *Abderhaldens* Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 3, S. 325. Berlin-Wien.

[394] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin 1917. S. 105.

[395] In *F. Pregl (H. Roth)*, Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. Aufl., Berlin 1935. S. 131.

[396] *S. Nomura* und *J. Murai*, Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 217 (1924); Chem. Ztrbl. **1924 I**, 2721.

[397] *H. Dieterle*, Arch. Pharmaz. **261**, 73 (1923); Chem. Ztrbl. **1923 IV**, 518.

[398] *H. Baubigny* und *G. Chavanne*, Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1197 (1903); Chem. Ztrbl. **1903 II**, 69.

flüchtigen, während das Jod quantitativ als Jodat zurückbleibt. Nach Überführung in die Halogenide können diese dann in bekannter Weise als Silberhalogenid wieder zur Wägung gebracht werden. Auch *M. K. Zacherl* und *H. G. Krainick*[399] benützen diese Art der Zerstörung der organischen Substanz bei ihrer alkalimetrischen Bestimmung von Chlor und Brom, wobei sie die entweichenden Halogene mit Wasserstoffsuperoxyd und Lauge bekannter Alkalität zu den entsprechenden Halogeniden oxydieren, den Laugenüberschuß durch Titration gegen Methylrot ermitteln, auf diese Weise die dem Halogen äquivalente Menge Lauge feststellen und nach Bestimmung des Säuregehaltes des Wasserstoffsuperoxyds den Halogengehalt berechnen können. Diese verhältnismäßig einfache und brauchbare Methode verliert allerdings dadurch etwas an Bedeutung, daß bei ihrer Anwendung niedrig siedende und flüchtige Substanzen nicht vollständig oxydiert werden können. Bezüglich näherer Mitteilungen über diese für den Organiker so wichtigen Methoden und auch bezüglich weiterer Literaturangaben sei sowohl auf die Originalarbeiten als auch auf die Berichte von *A. Benedetti-Pichler* in Mikrochemie 4, 204 (1926); 5, 31, 38 (1927), und in *G. Klein-R. Strebinger*, Fortschritte der Mikrochemie, Leipzig und Wien 1928, S. 351, 361, 371, sowie auf die ausführlichen Angaben bei *A. Friedrich*, Praxis der organischen Mikroanalyse, Leipzig und Wien 1933, S. 84ff., und *F. Pregl (H. Roth)*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., Berlin 1935, S. 114ff., hingewiesen.

[399] *M. K. Zacherl* und *H. G. Krainick*, Mikrochemie **11**, 61 (1932); Chem. Ztrbl. **1932 II**, 902.

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.[1]

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[2]

Bell, P. H. (Pennsylvania State College): Quantitative spectrographic estimation of trace elements in biological ash. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 579 (1938).

Biltz, W., Rink, A. und *Wiechmann, F.* (Hannover, Technische Hochschule, Institut f. Anorganische Chemie; Göttingen, Universität): Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 83. Über die Verbindungsfähigkeit von Titan mit Phosphor. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **238**, 395 (1938). Halbmikroanalysen.

Bogatzki, G. (Oberndorf/N.): Methode zur photometrischen Bestimmung des Wolfram im Stahl. Ztschr. analyt. Chem. **114**, 170 (1938). Nicht anwendbar für titanhaltige Stähle; Eisen und Molybdän stören nicht.

Chrétien, A. und *Kraft, J.* (Faculté des Sciences de Strassbourg, Institut de Chimie, Laboratoire de Chimie minérale): Recherches sur les orthophosphates d'uranyle. Bull. Soc. chim. France (5), **5**, 372 (1938). Mikro- bis halbmikroanalytisch.

Chrétien, A. und *Kraft, J.* (ebenda): Dosage conductimétrique des orthophosphates solubles. Bull. Soc. chim. France (5), **5**, 1399 (1938). Halbmikroanalytisch.

Clarke, B. L. und *Hermance, H. W.* (Bell Telephone Laboratories, New York): Paper as a medium for analytical reactions. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 591 (1938). Apparativ; Tüpfelphotographien.

---

[1] Ab Juli 1938. — Infolge technischer Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Vereinigung der Zeitschriften „Mikrochemie" und „Mikrochimica Acta" war es nicht möglich, die Literaturübersicht vollständig auszuarbeiten. Die vollständige Übersicht wird mit dem nächsten Heft vorliegen.

[2] *Durchgesehen werden*: Mikrochemie; Monatsh. Chem.; Ber. Dtsch. Chem. Ges.; Ztschr. anorgan. allg. Chem.; Ztschr. analyt. Chem.; Ztschr. physikal. Chem.; Ztschr. Elektrochem.; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Journ. prakt. Chem.; Naturwiss.; Kolloid-Ztschr.; Helv. chim. Acta; Rec. Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.); Journ. chem. Soc. London; Nature; Compt. rend. Acad. Sciences; Bull. Soc. chim. France; Gazz. chim. Ital.; Journ. Amer. chem. Soc.; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Indian chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; Journ. Soc. chem. Ind. Japan; Tôhoku Sci. Rep. I. Ser.; Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers.

Damianovich, H. (Instituto de Investigaciones Cientificas y Technologicas, Faculdad de Quimica Industrial y Agricola, Universidad del Litoral, Santa Fé, Argentina): Recherches sur l'inertie et l'activité chimique des gazes rares. III. Comparaison des propriétés des composées hélium-platine avec celles du système hydrogène-platine et celles des composés que forment l'oxygène et l'azote avec le même métal. Bull. Soc. chim. France (5), **5**, 1106 (1938). Mikrophotographien.

Delory, G. E. (British Postgraduate Medical School, London): A note on the determination of phosphate in the presence of interfering substances. Biochemical Journ. **32**, 1161 (1938).

Düsing, W. und *Winckelmann, K.* (Versuchsabteilung der Osram G. m. b. H., Kommandit-Gesellsch., Werk A, Berlin): Schwefelbestimmung im Nickel durch Verbrennung im Sauerstoffstrom. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 419 (1938).

Fischer, J. (Chemisches Versuchslaboratorium d. Platinschmelze G. Siebert G. m. b. H., Hanau a. M.): Über die Bedeutung und den Nachweis von Phosphor und Arsenspuren im metallischen Platin. Chem. Fabrik **11**, 406 (1938). Aus einem Vortrag; Vergrößerungen.

Frediani, H. A. (Louisiana, State University, Baton Rouge, La.): Microscopical determination of Potassium with Naphtol Yellow S. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 447 (1938). Mikrokristallphotos.

Götte, H. (Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem): Das Verhalten des Eisen(III)- und Thoriumhydroxyds in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und Herstellung, untersucht nach der Emaniermethode von *Otto Hahn*. Ztschr. physikal. Chem., B, **40**, 207 (1938). Halbmikroarbeitsmethode.

Gray, Ph. P. und *Stone, J. M.* (Wallerstein Laboratories, New York): Direct determination of iron in malt beverages. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 415 (1938). Mikrokolorimetrisch mit α,α'-Dipyridyl.

Griffon, H. und *Thuret, J.* (keine Ortsangabe): Le dosage de traces d'arsenic par hydrogénation éléctrolytique: étude experimental du méchanisme de la technique: comparaison à l'hydrogénation chimique. Bull. Soc. chim. France (5), **5**, 1128 (1938).

Grubitsch, H. und *Sinigoji, J.* (Institut f. Allgem. u. Anorganisch-Chemische Technologie und Analytische Chemie d. Techn. Hochschule Graz): Über die Genauigkeit der Dithizon-Mischfarbentitration. Ztschr. analyt. Chem. **114**, 30 (1938).

Hegedüs, M. (Analyt. und Pharmazeut.-Chemisch. Institut d. Königl. ungar. Pázmány-Péter-Universität, Budapest): Jodometrische Zinnbestimmung in Gegenwart von Antimon. Ztschr. analyt. Chem. **114**, 200 (1938). Halbmikroanalytisch.

Hibbard, P. L. (University of California, Berkeley, Calif.): Estimation of copper, zinc and cobalt (with nickel) in soil extracts. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 615 (1938).

Hinsberg, K. und *Mucke, K.* (Chemische Abteilg. d. Pathologischen Institutes Berlin): Untersuchung der kolorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks und der Ammoniumsalze mit Phenolreagens und ihrer

Verwendbarkeit bei der Carcinomreaktion nach *Fuchs*. Biochem. Ztschr. **297**, 332 (1938).

Hirano, S. (Institute of Techno-Analytical Chemistry, Faculty of Engin., Tokyo Imperial University): Determination of a small quantity of selenium by the photometric titration. Determination of selenium in sulphur and crude sulphuric acid. Journ. Soc. chem. Ind. Japan **41**, 266 B (1938).

Isemura, T. (Kochi High School, Kochi): On the silverchromate banding in silicid acid gel. Bull. chem. Soc. Japan **13**, 489 (1938). Mikrophotographien.

Jander, W. und *Herrmann, H.* (Frankfurt a. M., Institut f. Anorganische Chemie d. Universität): Die Gleichgewichte zwischen Aluminium und Natrium mit ihren Chloriden und Fluoriden im Schmelzfluß. (6. Mitteilung über Gleichgewichte zwischen Metallen, Sulfiden und Silikaten im Schmelzfluß.) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **239**, 65 (1938). Ausarbeitung modifizierter Mikromethoden zur Bestimmung von Aluminium und Natrium.

Jendrassik, L. und *Halasz, M.* (Medizinische Klinik d. König. Erszébet-Universität Pécs): Natriumbestimmungen mit dem *Pulfrich*-Photometer. Biochem. Ztschr. **298**, 74 (1938).

Jonas, J. und *Szebellédy, L.* (Analyt. und Pharmazeut.-Chemisch. Institut d. Königl. ungar. Pázmány-Péter-Universität, Budapest): Das Orcinaurin als Fluoreszenzindikator. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 422 (1938).

Kalle, K. und *Wattenberg, H.* (Deutsche Seewarte, Hamburg, Institut f. Meereskunde, Kiel): Über den Kupfergehalt des Ozeanwassers. Naturwiss. **26**, 630 (1938). Photometrische Bestimmungsmethode des für eine Reihe von Organismen wichtigen Kupfergehaltes des Meerwassers.

Karasglanov, Z. (Chemisches Institut d. Universität Sofia): Die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. 1. Teil: Reaktionen der Kationen. Ztschr. analyt. Chem. **114**, 83 (1938).

Kolthoff, I. M., Griffith, F. S. und *Moltzau, D. R.* (School of Chemistry of the Institute of Technology, University of Minnesota): Studies on aging and properties of precipitates. XXII. The induced precipitation of mercury sulfide from mercuric sulfide solutions by zinc sulfide. A new case of postprecipitation. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1576 (1938).

Kolthoff, I. M. und *Griffith, F. S.* (ebenda): Studies on aging and properties of precipitates. XXIII. The postprecipitation of ferrous sulfide with cupric sulfide. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2036 (1938).

Laird, F. W. und *Smith, S. A.* (St. Louis University, St. Louis): Determination of mercury with s-Diphenylcarbazid. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 576 (1938). Mikrokolorimetrisch.

Lehmann, W. (Thüringische Landwirtschaftliche Versuchsstation, Jena): Flammenphotometrische Kaliumbestimmung. Angew. Chem. **51**, 595 (1938).

Liebhafsky, H. A. und *Earl H. Winslow* (Research Laboratory, General Electric Company, Schenectady, N. Y.): The hydroanthrachinones as analytical reagents. The colorimetric determination of zirconium or hafnium. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1776 (1938).

Mayr, C. und *Gebauer, A.* (II. Chem. Universitätslaborat., Wien): Über die Verwendung von Thioglykolsäure in der quantitativen Analyse. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 189 (1938). Halbmikroanalytisch.

Morette, A. (keine Ortsangabe): Étude de la constitution du carbure de vanadium. Bull. Soc. chim. France (5), **5**, 1063 (1938).

Müller, H. (Hygien. Institut d. Martin Luther-Universität, Halle-Wittenberg): Neue Untersuchungen über die Mikroverfahren zur Bleibestimmung mittels Elektrolyse und Dithizon. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 161 (1938). Kolorimetrisch.

Pagel, H. A. und *Miers, J. A.* (Univ. of Nebraska, Lincoln, Nebr.): Iodometric microdetermination of selenate in the presence of selenite. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 335 (1938).

Pfeiffer, P. und *Christeleit, W.* (Bonn, Chemisches Institut): Komplexsalze der Alkali- und Erdalkalimetalle. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **239**, 133 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.

Rauscher, W. H. (Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N. Y.): Ethanolamine in the determination of mercury in inorganic and organic compounds and pharmaceutical preparations. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 331 (1938).

Raychandhury, P. (Inorganic Chemistry Laboratory, University College of Science and Technology, Calcutta): Estimation of chromium by alkaline mercuricoxyde. Journ. Indian chem. Soc. **15**, 317 (1938). Halbmikromengen.

Reichel, E. und *Stutzin, L.* (Lehrkanzel f. Hüttenchemie und Technische Elektrochemie, Montanist. Hochschule, Leoben): Quantitative Bestimmung kleiner Nickelmengen neben großen Mengen von Eisen. (Ein Beitrag zur quantitativen Spurenbestimmung.) Ztschr. analyt. Chem. **113**, 389 (1938). Bestimmung von 10^{-4} bis 10^{-5} g Nickel bei 1 g Einwaage.

Remy-Genneté, P. (Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon): Sur l'introduction de la réaction de *Schlaggdenhauffen*, dite à l'hypoiodite de magnésium dans la méthode générale analytique pour la recherche de magnésium··. Bull. Soc. chim. France (5), **5**, 666 (1938).

Schöntal, R. (Institute for forensic medicine, Jagell-University of Cracow): A new gravimetric method for palladium determination. Journ. chem. Soc. London **1938**, 1099.

Schwaibold, J., *Bleyer, B.* und *Nagel, G.* (Deutsche Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie, München): Die Bestimmung kleiner Mengen Kupfer, Blei und Zink mit Dithizon, mit besonderer Hinsicht auf ihre Bestimmung in biochemischen Materialien. I. Biochem. Ztschr. **297**, 324 (1938).

Seaborg, G. T. und *Livingood, J. J.* (Department of Chemistry, and Radiation Laboratory, Department of Physics, University of California, Berkeley, California): Artificial radioactivity as a test for minute traces of elements. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1784 (1938).

Semerano, J. und *Polacsek, B.* (Physik.-chem. Inst. d. kön. Univ. Padua): A diacetil kimutatása és mennyiségi meghatározása polarográffal. Magy. chem. Folyóirat **44**, 75 (1938).

Silverman, L. (2129, Wighman Str., Pittsburgh Pa.): Determination of sulphur in some of the more common alloys. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 433 (1938). Kupferchlorid-Perchlorsäure-Methode.

Singh, M. (Department of Chemistry, Government College, Lahore): Dimethylamino- and diethylaminophenyliminocamphors. Reagent for mercury. Journ. Indian. chem. Soc. **15**, 402 (1938). Neuer mikrochemischer Quecksilbernachweis.

Szebellédy, L. und *Jónás, J.* (Analyt. u. Pharmazeut.-Chemisch. Institut d. Königl. ungar. Pázmány-Péter-Universität, Budapest): Die Chininsäure als Fluoreszenzindikator. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 266 (1938).

Szebellédy, L. und *Jónás, J.* (ebenda): Die 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure als Fluoreszenzindikator. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 326 (1938).

Tiede, E. (Berlin): Adsorption bei der präparativen Phosphoreszenz-Chemie. I. Zinksulfidsysteme. (Nach Versuchen von *W. Schikorre.*) Ztschr. Elektrochem. **44**, 586 (1938). Anwendung der „anorganischen Chromatographie" und Nachweis von 10^{-6} g Kupfer.

Wada, I. und *Ishii, R.* (The Institute of Physical and Chemical Research Komagome, Hongo): Separation and detection of the elements of the silver and thallium group. Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers **34**, 787 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.

Weiß, L. und *Sieger, H.* (Analyt. Laboratorium d. Deutsch. Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M.): Titrimetrische Bestimmung von Cero- neben Cerisalzen. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 305 (1938). Zusammenfassung und Überprüfung der gebräuchlichen Methoden.

Woelfel, W. C. (Laboratory of Biological Chemistry, School of Medicine, University of Texas, Galvestone): The colorimetric determination of sodium as uranyl-manganese-sodium-acetate. Journ. biol. Chemistry **125**, 221 (1938).

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

Badenhuizen jr., N. P. und *Katz, J. R.* (Botanisches und organisch-chemisches Institut der Universität Amsterdam): Abhandlungen zur Physikalischen Chemie der Stärke und Brotbereitung. XXIX. Mikroskopische Beobachtungen an den durch Röstdextrinbildung veränderten Stärkekörnern. Ztschr. physikal. Chem., A, **182**, 73 (1938). Mikrophotographien.

[1] *Durchgesehen werden*: Die unter I angeführten Zeitschriften.

Baur, E. und *Obrecht, M.* (Physik.-chem. Labor. d. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich): Über die Oxydationshemmung des Adrenalins. Ztschr. physikal. Chem., B, **41**, 167 (1938). Für eine große Anzahl von Inhibitoren, die ganz verschiedenen Stoffklassen angehören, wird festgestellt, daß die Verzögerung der Oxydation von Adrenalin sich schon in höchster Verdünnung ($1 : 10^6$) einstellt.

Belfiori, O. (Istituto di Chimica generale Cagliari): Azioni catalitiche di varietà di idrato ferrico in presenza di promotori. Gazz. chim. Ital. **68**, 405 (1938). Geringste Mengen von Eisenhydroxyd induzieren die Oxydation von HCOOH mit H_2O_2.

Brescia, F. und *La Mer, V. K.* (Department of Chemistry of Columbia University, New York, N. Y.): The kinetics of the hydrolysis of ethyl-orthoformate in D_2O-H_2O mixtures. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1962 (1938). Es wird ein Dilatometer beschrieben, dessen Fassungsvermögen ein Zwanzigstel der gewöhnlich benützten Apparate beträgt.

Bungenberg de Jong, H. G. und *Wakkie, J. G.* (Biochem. Institut der Universität Leyden): Umladung und Flockung negativer Biokolloide mit Alkaloidsalzen. II. Biochem. Ztschr. **297**, 221 (1938).

Curtman, H. R. und *Primak, Wm.* (City Coll., Coll. of the City of New York, New York): Transposition of silver thiocyanate by sodium chloride. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 323 (1938). Zum Teil im Halbmikrobereich.

Dippel, C. J. und *de Boer, J. H.* (Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken Eindhoven): Der lamellare Bau von CaF_2-Schichten und die Cs- und J_2-Adsorption (experimentell mitbearbeitet von *J. A. Otten*). Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 1087 (1938). Ausmessung der Lamina-Oberflächen durch Cs- und J_2-Adsorption und nachfolgende mikroanalytische Bestimmung von Cs und J_2.

Erbacher, O. (Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem): Primäre und sekundäre Adsorption von Metallionen an Metalloberflächen. Ztschr. physikal. Chem., A, **182**, 243 (1938).

Erbacher, O. (ebenda): Unmittelbare Gleichgewichtsverschiebung infolge Metallionenadsorption an Platin. Über die Größe von aktiven Stellen von Edelmetallen. Ztschr. physikal. Chem., A, **182**, 256 (1938).

Erbring, H. und *Geinitz, H.* (Kolloid-Abteilung d. Physikal.-Chem. Institutes der Universität Leipzig): Über die Aufschließung pflanzlicher Faserstoffe mit mehrwertigen Alkoholen. Kolloid-Ztschr. **84**, 215 (1938). Mikrophotographien.

Fricke, R., Blaschke, F. und *Schmitt, C.* (Laboratorium f. Anorganische Chemie der Techn. Hochschule, Stuttgart): Untersuchungen über die Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften polymorpher Verbindungen von der Kristallart. II. Eisen(III)-hydroxyde. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1731 (1938). Anwendung von Halbmikromethoden.

Götte, H. (Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem): Das Verhalten von Eisen(III)- und Thoriumhydroxyd in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und Herstellung.

untersucht nach der Emaniermethode von *Otto Hahn*. Ztschr. physikal. Chem., B, **40**, 207 (1938). Halbmikroarbeitsmethode.

Grahame, D. C. und *Seaborg, G. T.* (Chemical Laboratory of the University of California, Berkeley, California): The distribution of minute amounts of material between liquid phases. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2524 (1938). Unter Zuhilfenahme radioaktiver Substanzen.

Grube, G. und *Schlecht, H.* (Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart): Elektrische Leitfähigkeit und Zustandsdiagramm bei binären Legierungen. 23. Mitteilung: Das System Nickel-Molybdän. Ztschr. Elektrochem. **44**, 413 (1938). Mikrophotographien.

Grube, G. und *Dietrich, A.* (ebenda): Elektrische Leitfähigkeit und Zustandsdiagramm bei binären Legierungen. Ztschr. Elektrochem. **44**, 755 (1938). Mikrophotographien.

Harned, H. S. und *Donelson, J. G.* (Department of Chemistry of Yale University, New-Haven, Connect.): The thermodynamics of hydrochloric acid in dioxane-water mixtures from electromotive measurements. V. Properties of the 45% dioxane-mixtures. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2128 (1938).

Hare, K. und *Phipps, R. E.* (Cornell University, Medical College, New York): A photoelectric colorimeter. Science **88**, 153 (1938).

Joshi, S. S., *Solanki, D. N.* und *Rao, T. V.* (Electrochemistry section, Chemical Laboratories, Benares Hindu University, Benares): The influence of non-electrolytes on the cathode efficiency of copper deposition. Journ. Indian chem. Soc. **15**, 167 (1938). Die bestimmten Mengen sind Halbmikromengen.

Joshi, S. S. und *Padmanabhan, S.* (ebenda): Studies of some physicochemical factors in the electrodeposition of silver. Journ. Indian chem. Soc. **15**, 176 (1938). Halbmikromengen, die auch mikroskopisch untersucht wurden, doch werden keine Bilder gezeigt.

Keller, K. (Physikotherap. Abt. des St. Stephansspitals, Budapest): Rauminhaltsformel für die p_H-Berechnung bei Verwendung eines einfachen Colorimeterkeiles. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 8 (1938).

Kirner, W. R. (Coal Research Lab., Carnegie Inst. of Technology, Pittsburgh, Pa.): Mechanism of absorption of oxides of nitrogen by lead peroxide in microcombustions. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 342 (1938).

Klarmann, H. und *Mühlenpfordt, J.* (Forschungslaborat. II der Siemenswerke): Über den Elektronendurchtritt durch dünne Isolatorschichten. Ztschr. Elektrochem. **44**, 603 (1938). Mikrophotographie.

Krause, A. und *Polanski, A.* (Institut f. Anorganische Chemie der Universität Posen, Polen): Die Oxydation wäßriger Lösungen organischer Farbstoffe mit H_2O_2 in Gegenwart von röntgenographisch-amorphem Eisen(III)-hydroxyd als Katalysator im heterogenen System. Amorphe und kristalline Oxydhydrate und Oxyde. (XLV. Mitteilung.) Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1763 (1938).

Maxted, E. B. und *Marsden, A.* (University of Bristol): Catalytic toxicity and chemical structure. Part IV. The relative toxicity of simple

phosphorus, arsenic, antimony and bismuth compounds. Journ. chem. Soc. London **1938**, 839.

Müller, F. und *Dürichen, W.* (Dresden, Institut für Elektrochemie und Physikal. Chemie d. Techn. Hochschule): Das Potential Cd/Cd^{2+} in sehr verdünnten Lösungen. Ztschr. physikal. Chem., A, **182**, 233 (1938). Ausarbeitung einer besonderen Apparatur.

Müller, R. H., Garman, R. L., Droz, M. E. und *Petras, J.* (Chemical Laboratories of Washington Square Coll., New York University, New York): The cathode ray-tube polarograph. Theory of method. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 339 (1938).

Nachod, F. C. (Leipzig, Physikal.-Chem. Institut der Universität): Keto-Enoltautomerien in leichten und schweren Lösungsmitteln. Ztschr. physikal. Chem., A, **182**, 193 (1938). Halbmikrobestimmungen.

Noller, C. R. (Department of Chemistry, Stanford University): Saponins and sapogenins. II. Surface films of chlorogenin and derivatives. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1629 (1938).

O'Brien, J. F., Tkac, V. und *Schwob, C.* (Department of Chemistry, St. Peters College, Jersey City, N. J.): The catalytic properties of charcoal. II. Further studies on the indophenol reaction. Journ Amer. chem. Soc. **60**, 2480 (1938).

Rosenblum, C. (4821, Church Ave., Brooklyn, N. Y.): Melting and boiling points on a micro and macro scale under various pressures. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 449 (1938).

Rule, C. K. und *La Mer, V. K.* (Department of Chemistry of the Columbia University, New York, N. Y.): Dissociation constants of deutero acids by E. M. F. measurements. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1974 (1938). Eine Halbmikrozelle wird versucht.

Schmid, G. (Laboratorium für Physikal. Chemie der Techn. Hochschule, Stuttgart): Ultraschall in der Chemie. Ztschr. Elektrochem. **44**, 728 (1938). Mikrophotographien.

Schwab, G. M. und *Nakamura, H.* (Chem. Laboratorium d. Universität München): Über die katalytischen Eigenschaften definiert aktiver Oxyde. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1755 (1938).

Slavin, M. (Bureau of Mines, U. S. Department of the Interior University, Maryland): Quantitative analysis, based on spektral energy. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 407 (1938). Die Energie der Spektralemission im Kohlenstofflichtbogen ist direkt proportional der in der Probe vorhandenen Menge.

Straumanis, M. und *Jeviuš, A.* (unter Mitarbeit von *K. Karlsons*) (Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands): Die Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten nach der Pulver- und Drehkristallmethode. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **238**, 175 (1938). Anwendung eines neuen Verfahrens.

Suhrmann, R. (Breslau): Elektronenübergänge an äußeren Grenzflächen. Ztschr. Elektrochem. **44**, 478 (1938). Von der Hauptversammlung der Bunsentagung. — Vergrößerungen werden gezeigt.

Toffol, I. C. (Roma, Istituto di Sanità Pubblica-Laboratorio di Chimica): L'analisi riptografica. Nota I. Gazz. chim. Ital. **68**, 277 (1938).

Uémura, T. und *Inamura, J.* (Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Arts et Métiers, Tokyo, Tokyo Kogyo-Daigaku): Les spèctres d'absorption des hydrocarbures azoïques et l'halochromie. Bull. chem. Soc. Japan **13**, 509 (1938).

Vester, C. F. (Aus der Research-Abteilung der Kautschuk-Stiftung zu Delft): Die Rahmung des *Hevea*-Latex mittels Kolloiden. Kolloid-Ztschr. **84**, 63 (1938). Mikrophotographien.

Vold, R. D. und *Ferguson, R. H.* (Chemical Division of the Procter and Gamble Company, Ivorydale, Ohio): A phase-study of the system sodium palmitate — sodium chloride — water at 90°. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2066 (1938). Mikrophotographien.

Walker, P. A. (Connecticut, State College): A micro-method for measuring specific conductance. Science **88**, 63 (1938).

Walters, W. D. und *Bonhoeffer, K. F.* (Leipzig, Physikal.-Chem. Institut der Universität): Über die Geschwindigkeit des Wasserstoffatom-Austausches von Aceton in verdünnter, wäßriger Natronlauge. Ztschr. physikal. Chem., A, **182**, 265 (1938).

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[1]

Achmatowicz, O. und *Uziębło, Wł.* (Zakład Chemii Farmaceutycznej i Toksykologicznej Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego, Warszawa): Alkaloidy widłaka babimoru (*Lycopodium clavatum L.*). Roczniki Chemji **18**, 88 (1938). Mikrokristallbilder.

Adams, R. und *Butterbaugh, D. J.* (Chemical Laboratory of the University of Illinois): Structure of gossypol. X. Apogossypol and its degradation products. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2174 (1938). Mikropräparativ.

Antener, I. (Bern. Laboratorium d. Eidgenöss. Gesundheitsamtes): Über Reduktionsreaktionen des p-Dinitrobenzols. Helv. chim. Acta **21**, 812 (1938). Ein Mikrokristallbild.

Beazley, C. W. (University of Illinois, Urbana): The use of *Trautz*'s micro *Dumas* method with the apparatus of *Pregl*. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 605 (1938).

Boyd, T., Degering, E. F. und *Shreve, R. N.* (Purdue University, Lafayette, Ind.): Relative value of certain azo derivatives of 8-hydroxyquinoline as analytical reagent. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 606 (1938).

Brenner, M. W. und *Boland, G. L.* (Research Laboratories, United Fruits Company New York, N. Y.): Determination of ethylene dibromide. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 528 (1938).

[1] *Durchgesehen werden*: „Liebigs Ann." und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von „Ztschr. anorgan. allg. Chem.". Siehe auch unter IV, VI, VII.

Busbey, R. L. und *Drake, L. N.* (Department of Agriculture College Park M. D.): Determination of small quantities of methyl bromide in air. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 390 (1938). Mikroverseifung und Brombestimmung.

Butenandt, A. und *Dannenberg, H.* (Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem): Über Δ^1-Androsten-ol-(17)-on-(3), ein Isomeres des Testosterons. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1681 (1938). Halbmikropräparativ.

Butler, C. L. und *Renfrew, A. G.* (Department of Research und Pure Chemistry Mellon Institute of Industrial Research): Hydroxyalkyl ethers of basic phenols. The antipneumococcic activity of some 8-quinolylethers. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1582 (1938).

Carr, C. J. und *Krantz, J. C.* (Vortrag in der Scientific Section, Am. Pharm. Ass., New York): Sugar alcohols. XIV. The isolation of polygalitol from *Polygala senega* and the physicochemical and biological properties of polygalitol. Journ. Amer. pharmac. Assoc. **27**, 318 (1938). Mikrokristallbilder.

Chargaff, E. (Department of Biological Chemistry, Columbia University New York, N. Y.): Synthesis of a radioactive organic compound: α-glycerophosphoric acid. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1700 (1938). Communication to the Editor.

Dietzel, R. und *Paul, W.* (Institut f. Pharmazeutische und Angewandte Chemie d. Universität Erlangen): Zur Aminometrie der Alkaloide. 2. Amine, Alkaloide und alkaloidhaltige Drogen. Arch. Pharmaz. **276**, 408 (1938). Es wird eine Methode beschrieben, die die halbmikroanalytisch-titrimetrische Bestimmung obiger Körper gestattet.

Dounce, A. L. und *Summer, J. B.* (Department of Physiology and Biochemistry Cornell University, Medical College, Ithaka): A second cristallysable liver protein. Journ. biol. Chemistry **124**, 415 (1938). Ein Mikrokristallbild.

Dubský, J. V. und *Šindelář, V.* (Institut f. Analyt. Chemie d. Naturwissenschaftlichen Fakultät d. Masaryk-Universität Brno): Mikrobestimmung der Rhodanessigsäure. Mikrochemie **24**, 264 (1938).

Emmerie, A. (Utrecht, The Laboratory of Hygiene): The inhibition of the *Carr* and *Price* reaction for vitamin A by substances in the cod-liver oil. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 776 (1938).

Everett, M. R. und *Sheppard, F.* (Biochemistry Laboratory of the University of Oklahoma, Medical School): Relation of cis-trans-isomerism to asymmetric oxydation of sugars. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1792 (1938).

Fosse, R., de Larambergue, R. und *Gaiddon, J.* (keine Ortsangabe): Synthèse de la cyanamide par l'action de l'oxyde d'argent sur le formol et l'ammoniaque. Compt. rend. Acad. Sciences **207**, 12 (1938).

Furter, M. (Org.-chem. Lab., Mikroanalyt. Abt., Eidg. Techn. Hochsch., Zürich): Qualitative Mikromethode zur Identifizierung von Alkylgruppen, die an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden sind. Beiträge zur Mikro-*Zeisel*-Methodik I. Helv. chim. Acta **21**, 872 (1938).

Gawrilow, N. J., Elaquina, N. W., Doudakina, N. W. und *Kornilow, J. V.* (Laborat. Zelinsky, p. l. chimie organique de l'université de l'état de Moscou): Effet du chauffage à l'autoclave sur certains acides aminés en solution neutre et acide. Bull. Soc. chim. France (5), **5**, 442 (1938).

Honig, P. (Pasoeroan): La présence et la détermination de traces d'alcool méthylique dans des produits de parfumerie. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 770 (1938).

Howard, L. B. und *Hilbert, G. E.* (Bureau of Chemistry and Soils, U. S. Department of Agriculture, Washington): Fixation of active nitrogen by organic compounds. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1918 (1938). Die Ergebnisse liegen zum Teil im Halbmikrogebiet.

Ichiba, Akiyoshi und *Michi, Kimiyo* (Inst. of phys. and chem. Research, Komagome, Hongo, Tokyo): Crystalline vitamin B_6. Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers **34**, 623 (1938). Ein Mikrokristallbild.

Joslyn, M. A. und *Comar, C. L.* (University of California, Berkeley): Determination of acetaldehyde in wines. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 364 (1938). Mikromaßanalytisch; Bisulfit-Hydroxylamin-Methode.

Juhlin, O. (Laboratorium der Liljeholmener Stearinfabrik A. G., Stockholm): Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung von Glycerin in wäßrigen Lösungen. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 339 (1938).

Kassel, B. und *Brand, E.* (Department of biological Chemistry and Urology College of Physicians and Surgeons, Columbia University, and Department of Chemistry, New York State Psychiatric Institute and Hospital, New York): The photometric determination of cystine, cysteine, ascorbic acid and related compounds with phosphotungstic acid. Journ. biol. Chemistry **125**, 115 (1938).

Kassel, B. und *Brand, E.* (ebenda): The rate of reaction of sulfhydryl and disulfide compounds with phosphotungstic acid and with sulfide. Journ. biol. Chemistry **125**, 131 (1938).

Kassel, B. und *Brand, E.* (ebenda): The determination of methionin, cysteine and sulfate in proteins after hydrolysis with hydroiodic acid. Journ. biol. Chemistry **125**, 145 (1938).

Keys, A. und *Brugsch, J.* (Division of Biochemistry, Mayo Foundation and Department of Physiology, University of Minnesota, Medical School): The distribution coefficients of porphyrins between ether and hydrochloric acid and application to problems of quantitative separation. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2135 (1938). Halbmikropräparativ.

Kofler, L. (Pharmakognostisches Institut d. Universität Innsbruck): Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen. Angew. Chem. **51**, 703 (1938). Mikrokristallbilder; mikroskopische Bestimmung des Brechungsexponenten der Kristallschmelzen und seines Temperaturkoeffizienten.

Kuhn, R. und *Sörensen, N. A.* (Kaiser Wilhelm-Institut f. Medizin. Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg): Über Astaxanthin und Ovoverdin. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1879 (1938). Nach einem Vortrag.

Lal, K. B. und *Krall, H.* (Chemical Laboratories, Agra College, Agra): The phenylthiocarbamides. A contribution to the study of the triad-N. C. S.—Part VII. A reinvestigation of the extent of some hydrolytic decomposition of phenylthiocarbamides. Reaction of sodium ethoxyde on phenylthiocarbamide and of acetic anhydride and hydrolytic agents on α,α'- and α,β-methylphenylthiocarbamides. Journ. Indian chem. Soc. **15**, 221 (1938). Eine Halbmikromethode zur Bestimmung von Thiocyansäure wird beschrieben.

Lauer, K. und *Liu-Shu Yen* (Institut für technische Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität, Kyoto): Konstitution und Reaktionsfähigkeit. XXI. Mitteilung: Zur Substantivität einiger Abkömmlinge des α- und β-Aminoanthrachinons. Journ. prakt. Chem. **151**, 49 (1938).

Lederer, E. (Institut de Biologie physico-chimique): Sur les caroténoides des vertébrés inférieurs. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 554 (1938).

Lederer, E. (ebenda): Recherches sur les invertébrés. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 567 (1938).

Lederer, E. (ebenda): Sur les caroténoides des cryptogames. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 611 (1938).

Levi, G. R. und *Castelli, F.* (Ist. di Chimica generale della Reale Università, Pavia): Studio chromatografico degli alcaloidi dell'oppio. Gazz. chim. Ital. **68**, 459 (1938). Mikro- bis halbmikromethodisch.

Lieben, F. (Wien): Metallic compounds of proteins. Nature **142**, 463 (1938).

Lustig, B. und *Wachtel, H.* (Krankenanstalt Pearsonstiftung in Wien und Radiuminstitut in Krakau): Untersuchungen über die Wirkung der β-Strahlen des Radiums auf einige organische Säuren, insbesondere auf die Maleinsäure. Biochem. Ztschr. **298**, 330 (1938).

Maciag, A. und *Schöntal, R.* (Institut f. Gerichtliche Medizin, Jagell-Universität Krakau): Modifikation der Reaktion von *Pauli* im Zusammenhang mit der mikrokolorimetrischen (photometrischen) Bestimmung der Imidazolkörper (Histamin). Mikrochemie **24**, 243 (1938).

Maciag, A. und *Schöntal, R.* (ebenda): Modifikation der *Gerngroß-Voß-Herfeld*schen Reaktion, welche die quantitative, photometrische Mikrobestimmung von Tyrosin, Tyramin und anderer p-substituierter Phenole ermöglicht. Mikrochemie **24**, 250 (1938).

Maechling, E. H. (College of Physicians and Surgeons Columbia University New York, N. Y.): Detection of small amounts of phenolphthalein. In the presence of emodine and of chrysophanic acid. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 586 (1938).

Mamoli, L. und *Vercellone, A.* (Milano, Ist. di Perfezionamento in Chimica Industriale „Giuliana Ronzoni"): Contributo allo studio della genesi degli ormoni delle ghiandole seminali. Trasformazione biochimica del Δ_4-androstendione in Δ_4-testosterone. Gazz. chim. Ital. **68**, 311 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.

Marker, R. E., Rohrmann, E. und *Wittle, E. L.* (School of Chemistry and Physics of the Pennsylvania State College): Sterols XXXVII. Uranediol from mare's pregnancy urine. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1561 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.

Marker, R. E., Rohrmann, E., Lawson, E. J. und *Wittle, E. L.* (ebenda): Sterols XLII. The isolation of oestranediols from human non-pregnancy urine. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1901 (1938).

Marxs, W. und *Sobotka, H.* (Laboratories of Mount Sinai Hospital, New York): Colorimetric determination of equilenin and dihydroequilenin. Journ. biol. Chemistry **124**, 693 (1938).

Merz, K. W. und *Hoffmann, A.* (Pharmazeut.-Chemisches Institut der Universität Königsberg): Zum Nachweis geringer Mengen methoxylfreier Chinaalkaloide im Chinin und Chinidin. Arch. Pharmaz. **276**, 388 (1938).

Micheel, F. und *Schmitz, H.* (Organische Abteilung d. Chemisch. Institutes d. Universität Münster i. W.): Zur Kenntnis der Schlangengifte. VII. Mitteilung. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1446 (1938).

Pentscheff, N. P. (Sofia, Institut f. Analyt. Chemie der Universität): Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs in organischen Verbindungen durch Vakuumverbrennung. Anwendung dieser Methode in der Bodenanalyse. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 431 (1938). Halbmikromethode, die zur Mikromethode ausgebaut werden kann.

Ram, A. und *Dhar, N. R.* (Chemical Laboratory of the University, Allahabad): Formaldehyde formation in the photo-oxydation of organic compounds and the formaldehyde theory of carbon assimilation. Journ. Indian chem. Soc. **15**, 321 (1938).

Rao, K. A. N. und *Venkataraman, P. R.* (Department of Chemistry, Annamalai University, Annamalainagar): Isomeric triazocinnamic acids and related compounds. Journ. Indian chem. Soc. **15**, 194 (1938). Zum Teil Halbmikroarbeitsweise.

Rauscher, W. H. (Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N. Y.): Ethanolamine in the determination of mercury in inorganic and organic compounds and pharmaceutical preparations. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 331 (1938).

Raybin, H. (Health Department, New York City): A new color reaction of vitamin B_1 (Thiamine). Science **88**, 35 (1938). Mikroanalytisch, aber nicht spezifisch.

Reichel, L. und *Burkart, W.* (Chemisches Institut d. Techn. Hochschule, Karlsruhe): Über biogenetische Beziehungen der Anthocyanidine zu den Flavonfarbstoffen und Catechinen. Chemie und Biochemie der Pflanzenstoffe. Liebigs Ann. **536**, 164 (1938). Ein Mikrokristallbild. Beschreibung einer Mikroreduktionsmethode von vielseitiger Anwendbarkeit.

Robertson, J. M. und *Ubbelohde, A. R.* (mitgeteilt von *Bragg*, Sir *W.*): A new form of resorcinol. II. Thermodynamic properties in relation to structure. Proceed. Roy. Soc., London, Ser. A, **167**, 136 (1938). Ein Mikrokristallbild.

Sauer, E. und *Rak, G.* (Abteilg. f. Techn. Kolloidchemie d. Laborat. f. Anorganische Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart): Über ein Verfahren zur Bestimmung der organischen Stoffe in Wässern. Ztschr. analyt. Chem. **114**, 182 (1938). Halbmikromethode; Oxydation zu CO_2 und Bestimmung des letzteren als Bariumcarbonat.

Schlayer, C. (Medizinische Klinik d. Duke University, Durham, N. C., U. S. A.): Manometrische Bestimmung von Aminosäuren mit Ninhydrin im *Warburg*-Apparat. Biochem. Ztschr. **297**, 394 (1938).

Schneider, F. und *Foulke, E. G.* (Department of Chemistry, Trinity College Hartford, Conn., and School of Chemistry, Rutgers University, New Brunswick, N. J.): Microtechnic of organic qualitative analysis. Determination of solubility. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 445 (1938).

Schwab, R. (Innere Abteilg. d. Julius-Spitals in Würzburg): Zur Chemie des Bienengiftes. Chem.-Ztg. **62**, 655 (1938). Eine Mikrophotographie.

Slotta, K. H. und *Neisser, K.* (Forschungsabtlg. d. Kaffeeinstitutes, San Paulo, Brasilien, Instituto Butantan): Über Oxydationen mit Hypojodit. I. Mitteilung: Phenole. Neue Bestimmungsmethoden für Adrenalin und Tyrosin. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1611 (1938). Halbmikroarbeitsmethode.

Slotta, K. H. und *Neisser, K.* (ebenda): Über Oxydationen mit Hypojodit. II. Mitteilung: Stickstoffhaltige Heterozyklen. Neue Bestimmungsmethode des Aneurins (Vitamin B_1). Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1984 (1938). Halbmikroarbeitsmethode.

Slotta, K. H. und *Neisser, K.* (ebenda): Zur Chemie des Kaffees. I. Mitteilung: Eine neue Methode zur Bestimmung der Chlorogensäure. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1616 (1938). Halbmikroarbeitsmethode.

Slotta, K. H. und *Neisser, K.* (ebenda): Zur Chemie des Kaffees. II. Mitteilung: Eine neue Methode zur Bestimmung des Trigonellins. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1987 (1938).

Slotta, K. H., Forster, W. und *Fraenkel-Conrat, H. L.* (Chemische Abteilung d. Instituto Butantan, Sao Paulo, Brasilien): Schlangengifte. V. Mitteilung: Über die schwefelhaltigen Bausteine des Kobragiftes. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1624 (1938).

Smith, L. J., Ungnade, H. E. und *Prichard, W. W.* (School of Chemistry, University of Minnesota): The chemistry of vitamin E. Science **88**, 36ff. (1938). Mikropräparativ und mikroanalytisch.

Späth, E. und *Vierhapper, F.* (II. Chemisches Laboratorium d. Universität Wien): Über die Konstitution des Umbelliprenins. (XXIX. Mitteilung über nat. Cumarine.) Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1667 (1938). Zum Teil Mikro- bis Halbmikroarbeitsmethode.

Stäger, H. und *Biert, J.* (Zürich, Abt. f. industr. Forschung am Inst. f. techn. Physik der Eidg. Techn. Hochsch.): Beitrag zur Kenntnis der kristallinen Anfangsreaktionsprodukte bei der Bildung von Phenoplasten. Helv. chim. Acta **21**, 641 (1938). Mikrokristallbilder.

Steiger, M. und *Reichstein, T.* (Lab. f. org. Chem. d. Eidg. Techn. Hochschule, Zürich): Ein neuer Abbau des Digoxigenins. Helv. chim. Acta **21**, 828 (1938). Zum Teil mikro- bis halbmikropräparativ.

Szebellédy, L. und *Sik, K.* (Kir. magy. Pázmány Péter Tud.-Egy. Analitikai és Gyógyszerészkémiai Intézete): Az alizarinsulfosavas natrium fluorescentiájáról. Magy. gyógyszerésztudom. Társ. Értesitője **14**, 383 (1938).

Szebellédy, L. und *Sik, K.* (ebenda): Az azolitmin fluorescentiájáról. Magy. gyógyszerésztudom. Társ. Értesitője **14**, 387 (1938).

Szebellédy, L. und *Sik, K.* (ebenda): A carmin-sav fluorescentiájáról. Magy. gyógyszerésztudom. Társ. Értesitője **14**, 390 (1938).

Szebellédy, L. und *Sik, K.* (ebenda): A curcumatinctura fluorescentiájáról. Magy. gyógyszerésztudom. Társ. Értesitője **14**, 394 (1938).

Szebellédy, L. und *Sik, K.* (ebenda): Lackmoid mint fluorescens indikátor. Magy. gyógyszerésztudom. Társ. Értesitője **14**, 397 (1938).

Szebellédy, L. und *Sik, K.* (ebenda): A neutrálvörös fluorescentiájáról. Magy. gyógyszerésztudom. Társ. Értesitője **14**, 401 (1938).

Szebellédy, L. und *Sik, K.* (ebenda): A phenolvörös fluorescentiájáról. Magy. gyógyszerésztudom. Társ. Értesitője **14**, 405 (1938).

Szebellédy, L. und *Sik, K.* (ebenda): A rosolsav fluorescentiájáról. Magy. gyógyszerésztudom. Társ. Értesitője **14**, 409 (1938).

Szebellédy, L. und *Sik, K.* (ebenda): A thymolkék fluorescentiájáról. Magy. gyógyszerésztudom. Társ. Értesitője **14**, 413 (1938).

Szebellédy, L. und *Sik, K.* (ebenda): A p-xylenolsulfophthalein fluorescentiájáról. Magy. gyógyszerésztudom. Társ. Értesitője **14**, 418 (1938).

Theorell, H. (Biochem. Abtlg. d. Medizin. Nobel-Institutes, Stockholm): Über die chemische Konstitution des Cytochroms C. Biochem. Ztschr. **298**, 242 (1938). Mikro- bis halbmikromethodisch.

Thielert, H. und *Pfeiffer, P.* (Chemisches Institut der Universität Bonn): Zur Kenntnis der Lumineszenzerscheinungen bei der Oxydation des Luminols. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1399 (1938).

Thompson, R. H. S. und *Dubois, J.* (Hospital of the Rockefeller Institute for Medical Research, New York): The isolation of nucleic acid and nucleoprotein fractions from *Pneumococci*. Journ. biol. Chemistry **125**, 65 (1938).

Toennies, G. und *Callan, Th. P.* (Lankman Hospital, Research Institute, Philadelphia): On the perchloric-acetic method of aminoacid titration. Journ. biol. Chemistry **125**, 261 (1938).

Wanag, G. (Synthet. Laborat. d. Universität Lettlands, Riga): Einige Derivate der Indangruppe als Reagenzien auf Amine. I. Nachweis primärer Monoamine mittels Bindons. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 21 (1938).

Wieland, H. und *Pistor, H. J.* (Chemisches Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften, München): Über das Curarin aus Calebassen-Curare. II. Liebigs Ann. **536**, 68 (1938). Mikrokristallbilder.

Weylard, W. und *Tauber, H.* (Research Laboratory of Merck and Co., Inc., and the Research Laboratory of the McLeod Infirmary, Rahway N. W., Florence, S. C.): Synthesis, isolation and identification of cocarboxylase. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2263 (1938). Mikropräparativ.

Weizmann, Ch., Hirshberg, J. und *Bergmann, E.* (Daniel Sief Research Institute, Rehovot Palestine): The photochemical deamination of aminoacids in water solution. II. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1799 (1938).

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Ackermann, D. und *Mohr, M.* (Physiolog.-chem. Institut der Universität Würzburg): Präparative Sicherstellung des Vorkommens von Histamin im normalen Säugetierkörper. Ztschr. physiol. Chem. **255**, 75 (1938).

Adler, E., Das, N. B. und *v. Euler, H.* (Biochemisches Institut der Universität Stockholm): Versuche zur enzymatischen Synthese der Glutaminsäure. Ark. Kemi, Mineral. Geol. **12** B, Nr. 40, 5 S. (1938).

Adler, E. (ebenda): Enzymatischer Abbau und Aufbau der Glutaminsäure. Ark. Kemi, Mineral. Geol. **12** B, Nr. 42, 7 S. (1938).

Adler, E., Hellström, V., Günther, G. und *v. Euler, H.* (ebenda): Über enzymatischen Abbau und Aufbau der Glutaminsäure. III. In *Bacterium coli*. Ztschr. physiol. Chem. **255**, 14 (1938).

Adler, E., Günther, G. und *Everett, J. E.* (ebenda): Über enzymatischen Abbau und Aufbau der Glutaminsäure. IV. In Hefe. Ztschr. physiol. Chem. **255**, 27 (1938).

Adams, M. H. und *Nelson, J. M.* (Department of Chemistry, Nelson University New York, N. Y.): The use of added protein in the determination of the activity of tyrosinase. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2472 (1938). Modifikation der Bestimmungsmethode nach *Graubart* und *Nelson* für die Aktivität des Tyrosins.

Adams, M. B. und *Nelson, J. N.* (ebenda): The use of added protein in the determination of the activity of tyrosinase. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2474 (1938).

Aszodi, Z. und *Sas, L.* (Physiol.-chem. Institut d. Königl. ungar. Pázmány-Péter-Universität, Budapest): Über den Einfluß des Vitamin C auf den Zuckerverbrauch vom überlebenden Meerschweinchenherzen. Biochem. Ztschr. **298**, 1 (1938).

Bamann, E. und *Meisenheimer, M.* (Pharmazeut. Abteilung d. Chem. Institutes d. Universität Tübingen): Spaltung von Estern der Phosphorsäure in Gegenwart von Lanthanhydroxyd. (I. Mitteilung über phosphatatische Wirkung von Hydrogelen.) Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1711 (1938). Halbmikrobestimmungsmethode.

Bamann, E. und *Meisenheimer, M.* (ebenda): Über das Verhalten von Metallhydroxyden gegenüber Phosphorsäureestern. (II. Mitteilung über phosphatatische Wirkung von Hydrogelen.) Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1980 (1938).

[1] *Durchgesehen werden*: Ztschr. physiol. Chem.; Biochem. Ztschr.; Biochemical Journ.; Bull. Soc. Chim. biol.; Compt. rend. Soc. Biologie; Journ. biol. Chemistry; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

Bauer, E., v. Euler, H. und *Lundberg, K.* (Biochem. Institut d. Universität Stockholm): Versuche zum phosphorylierenden Abbau des Glykogens. Ztschr. physiol. Chem. **255**, 89 (1938).

Baumberger, J. P. (Physiology Dept., Stanford Univ., Calif.): Determination of the oxygen dissociation curve of oxyhemoglobin by a new method. Amer. Journ. Physiol. **123**, 10 (1938).

Berencsi, G. und *Illény, A.* (Institut f. allgem. Pathologie u. Bakteriologie d. Pázmány-Péter-Universiät, Budapest): Über die Ascorbinsäurebildung des *Bc. Prodigiosus*. Biochem. Ztschr. **298**, 298 (1938). Mikrokolorimetrische Bestimmung der Ascorbinsäure.

Bierry, H., Gouzon, B. und *Magnan, Colette* (keine Ortsangabe): Propriétés d'une globuline particulière isolée du sérum sanguin. Compt. rend. Soc. Biologie **128**, 700 (1938). Enthält modifizierte Mikromethoden.

Bilewicz, St. (Biolog. Institut der Josef Pilsudski-Universität in Warschau): Die Änderungen des Glykogengehaltes während der Metamorphose der Kaulquappen. Biochem. Ztschr. **297**, 379 (1938).

Böhm, F. (Laboratorium d. Lungenheilstätte d. allgem. Pensionsanstalt in Neu-Schmecks, ČSR.): Über die Indoxylentstehung aus o-Nitroacetophenon im tierischen Organismus. Ztschr. physiol. Chem. **255**, 205 (1938).

Boli, W. D. und *Khalapur, A. M.* (University of Idaho, Moscow): A precise method for the determination of carotene in forage. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 417 (1938). Spektroskopisch.

Bratton, A. C., McLendon, J. F. und *Poster, W., White, R.* (University of Minnesota, Medical School, Minneapolis, Minn.): Determination of iodine in drinking water, urine and substances containing only about 1000 times as much organic matter as iodine. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 600 (1938).

Brodie, B. B. und *Friedmann, M. M.* (Department of Pharmacology, New York University, College of Medicine, N. Y.): The determination of bromide in tissues and biological fluids. Journ. biol. Chemistry **124**, 511 (1938).

Buttle, G. A. H., Dewing, T., Foster, G. E., Gray, W. H., Smith, S. und *Stephenson, D.* (Wellcome Chemical Research Laboratories, London, Wellcome chemical works, Dartford, and Wellcome Physiological Research Laboratories, Beckenham, Kent): The action of substances allied to 4 : 4′-diaminodiphenylsulfones in streptococcal and other infections in mice. Biochemical Journ. **32**, 1101 (1938).

Bell, P. H. (The Pennsylvania State College): Quantitative spectrographic estimation of trace elements in biological ash. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 579 (1938).

Corran, H. S. und *Green, P. E.* (British Memorial Research Fellow) (Biochemical Department, Cambridge): Isolation of a flavin protein compound from milk. Nature **142**, 149 (1938).

Chevallier, A. und *Choron, J.* (Communication à la Soc. Chim. de France, section de Marseille): Sur le dosage de la vitamine A en présence de carotène. Bull. Soc. chim. France (5), **5**, 830 (1938).

Claude, A. (Rockefeller Institute): Concentration and purification of chicken tumor I agent. Science **87**, 467 (1938). Mikropräparativ.

Closs, K. und *Henriksen, S. D.* (Physiolog. Institutt Norges Veterinaerhoiskole, Oslo, Norge): Über den Nachweis von d- und l-Phenylalanin in biologischen Flüssigkeiten. Ztschr. physiol. Chem. **254**, 107 (1938).

Closs, K. und *Fölling, A.* (ebenda): Über das Verhältnis der Phenylmilchsäure in vitro und in vivo. Ztschr. physiol. Chem. **254**, 250 (1938).

Clutton, R. F., Harington, C. R. und *Yuill, M. E.* (Department of Pathological Chemistry, University College Hospital Medical School London): 146. Studies in synthetic immunochemistry. II. Serological investigation of O-β-glucosido-tyrosylderivatives of proteins. Biochemical Journ. **32**, 1111 (1938).

Clutton, R. F., Harington, C. R. und *Yuill, M. E.* (ebenda): Preparation and antigenic properties of tyrosyl derivatives of proteins and physiological effects of their antisera. Biochemical Journ. **32**, 1119 (1938).

Coutelen, F. und *Cochet, G.* (Laboratoires de Parasitologie des Facultés de Médecine de Paris et de Lille): Technique simple et rapide de détection histochimique du glycogène sur coupes par la réaction à l'iode. Compt. rend. Soc. Biologie **128**, 611 (1938).

Curtius, L. und *Ohlmeyer, P.* (Institut für Physiologie am Kaiser Wilhelm-Institut f. med. Forschung in Heidelberg): Kochbeständige Enzymreaktionen im Verlauf der anaeroben Kohlehydratspaltung. Biochem. Ztschr. **298**, 412 (1938).

Dann, W. J. (Dept. of Physiol. and Pharmacol., Duke Univ. School of Med., Durham, North Carol.) and *Evelyn, K. A.* (McGill Univ. Clinic, Roy. Victoria Hosp., Montreal, Canada): The determination of vitamin A with the photoelectric colorimeter. Biochemical Journ. **32**, 1008 (1938).

Deffner, M. (keine Ortsangabe): Die anaerobe Vergärung der Zitronensäure durch Bakterien. Liebigs Ann. **536**, 44 (1938). Zum Teil Halbmikroarbeitsweise.

Dickerson, Virginia, C. (Lab. of Pharmacol. and Toxicol., Yale Univ. School of Med., New Haven, Conn.): The effect of deuterium oxide on choline-esterase activity. Amer. Journ. Physiol. **123**, 53 (1938).

Drilhon, A. und *Busnel, R. G.* (keine Ortsangabe): Dosage et répartition chez les lépidoptères. Compt. rend. Acad. Sciences **207**, 92 (1938).

Dingle, H. und *Sheldon, J. H.* (Imp. Coll. of Sci. and Technol., South Kensington, London S. W. 7, and the Roy. Hosp., Wolverhampton): A spectrographic examination of the mineral content of human and other milk. Biochemical Journ. **32**, 1078 (1938).

Dounce, A. L. und *Summer, J. B.* (Department of Physiological and Biochemical Cornell University Medical College Ithaka): A second cristallizable liver protein. Journ. biol. Chemistry **124**, 415 (1938). Ein Mikrokristallbild.

Dubos, R. und *Thompson, R. H. S.* (Hospital of the Rockefeller Institute for Medical Research, New York): The decomposition of yeast nucleic acid by a heat-resistant enzyme. Journ. biol. Chemistry **124**, 501 (1938).

Edlbacher, S. und *Baur, H.* (Physiol.-chem. Institut d. Universität Basel): Weitere Mitteilungen zur Kenntnis der Natur der Hefe- und Leberarginase. Ztschr. physiol. Chem. **254**, 275 (1938).

v. Euler, H. und *Hellström, H.* (Biochem. Institut d. Universität Stockholm): Zur Kenntnis der Enzymsysteme der Atmung im Muskel, *Jensen*-Sarkom, Lunge und Milz. Ztschr. physiol. Chem. **255**, 159 (1938). Mikrobestimmung von Enzymen.

Entenmann, C., Ruben, S., Perlman, J., Lorenz, F. W. und *Charkoff, J. L.* (Division of Physiology of the medical School, the Department of Chemistry and the Division of Poultry Husbandry of the college of Agriculture of the University of California, Berkeley): Radioactive phosphorus as an indicator of phospholipid metabolism. III. The conversion of phosphate to lipoid phosphorus by the tissues of the laying and non-laying bird. Journ. biol. Chemistry **124**, 795 (1938).

Felix, K. und *Schneider, H.* (Institut für vegetative Physiologie d. Universität Frankfurt a. M.): Zur Spezifität der Arginase. Ztschr. physiol. Chem. **255**, 132 (1938).

Gemmill, C. L. und *Gey, G. O.* (Johns Hopkins School of Med., Baltimore, Md.): An apparatus for the determination of the respiratory metabolism to tissue cultures. Amer. Journ. Physiol. **123**, 76 (1938).

Goda, T. (Institut f. Physiologie am Kaiser Wilhelm-Istitut f. med. Forschung, Heidelberg) Beitrag zur enzymatischen Oxydoreduktion zwischen Glycerinphosphorsäure und Brenztraubensäure. Kann β-Glycerinphosphorsäure die α-Glycerinphosphorsäure ersetzen? Biochem. Ztschr. **297**, 347 (1938).

Goda, T. (Tokyo) (ebenda): Kann lebende Hefe Hexosen direkt vergären? Biochem. Ztschr. **298**, 431 (1938). Mikro- bis Halbmikro-Gärversuche.

Graßmann, W., Volmer, W. und *Windbichler, V.* (Kaiser Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden): Zur Kenntnis der Dipeptidase. Biochem. Ztschr. **298**, 8 (1938).

Greene, R. R., Burill, M. W. und *Ivy, A. C.* (Department of Physiology and Pharmacology, North-Western University, Medical School): Experimental intersexuality: The production of feminized male rats by antenatal treating with estrogens. Science **88**, 130 (1938). Mikrobiologisch.

Günther, G. (Biochem. Institut d. Universität Stockholm): Spektrophotometrische Untersuchungen von Dehydrasesystemen. Beitrag zur Kenntnis der Glutaminsäuredehydrase aus Leber und der Aminosäuresynthese in tierischen Geweben. Ark. Kemi, Mineral. Geol. **12** A, Nr. 23, 11 S. (1938).

Haas, E. (Kaiser Wilhelm-Institut f. Zellphysiologie, Berlin-Dahlem): Isolierung eines neuen gelben Ferments. Biochem. Ztschr. **298**, 378 (1938). Mikroanalytisch.

Hand, D. B., Guthrie, E. S. und *Sharp, P. F.* (Cornell University): Effect of oxygen, light and lactoflavin on the oxydation of vitamin C in milk. Science **87**, 439 (1938).

Hanes, Ch. S. und *Cattle, M.* (Low Temperature Research Station, Cambridge, Engl.): Starch-iodine coloration as an index of differential degradation by the amylases. Proceed. Roy. Soc., London, Ser. B, **125**, 387 (1938).

Haurowitz, F. (Mediz.-chem. Institut d. Universität Prag): Das Gleichgewicht zwischen Hämoglobin und Sauerstoff. Ztschr. physiol. Chem. **254**, 266 (1938). Ein Mikrokristallbild.

Hayasida, A. (Mukden) (Hygien. Institut d. Universität Berlin): Nachweis der Aero-pentosedehydrase (Pentoseoxydase) und Katalyse bei Fusarien. Biochem. Ztschr. **298**, 169 (1938). Mikrokristallphotographien.

Hédon, L. und *Loubatières, A.* (Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Montpellier): Dosage du glycogène dans des petits fragments de foie excisés au bistouri éléctrique. Degré de précision de la technique. Repartition du glycogène dans la foie du chien. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 910 (1938).

Jackson, S. H. (Univ. of Toronto, Toronto, Canada): Determination of iron in biological material. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 302 (1938).

Kaziro, Koozoo und *Shimada, Toshio* (Physiol.-chem. Lab. d. „Nippon"-Medizin-Hochschule, Tokio): Über eine neue Farbreaktion der Desoxycholsäure. Ztschr. physiol. Chem. **254**, 57 (1938).

Kießling, W. (Institut f. Physiologie am Kaiser Wilhelm-Institut f. med. Forschung, Heidelberg): Über die Reindarstellung von Glukose-1-phosphorsäure (Cori-Ester). Biochem. Ztschr. **298**, 421 (1938). Mikropräparativ und organisch-mikroanalytisch. Zwei Kristallaufnahmen.

Klein, W. (Med. Klinik d. Univ. Freiburg i. Br.): Über die enzymatische Hydrolyse der Cholesterinester des menschlichen Serums. Ztschr. physiol. Chem. **254**, 1 (1938).

Knight, B. C. J. G. und *McIwain, H.* [Department of biological Chemistry (Medical Research Council), The Bland-Sutton Institute of Pathology, Middlesex Hospital, London W. 1]: 166. The specifity of aneurin and nicotinamide in the growth of *Staphylococcus aureus*. Biochemical Journ. **32**, 1241 (1938).

Kraut, H. (Kaiser Wilhelm-Institut f. Arbeits-Physiologie, Dortmund-Münster): Die Bestimmung von Tryptophan und Tyrosin in der Hefe mit dem *Pulfrich*-Photometer. Biochem. Ztschr. **297**, 297 (1938).

Kutscher, W. und *Pany, J.* (Physiol. Institut d. Universität Heidelberg): Prostataphosphatase. Ztschr. physiol. Chem. **255**, 169 (1938). Mikroadsorptionsmethodik.

Langstroth, G. O., McRae, Ph. und *Stavraky, G. W.* (Depts. of Physics and of Physiol., McGill-Univ., Montreal): The secretion of protein material in the parasympathetic submaxillary saliva. Proceed. Roy. Soc., London, Ser. B, **125**, 335 (1938).

Ludwig, W. (I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M.-Höchst): Die Hormone des Hypophysen-Vorderlappens. Angew. Chem. **51**, 487 (1938). Zusammenfassung.

Lustig, B. und *Wachtel, H.* (Krankenanstalt Pearsonstiftung Wien und Radiuminstitut Krakau): Untersuchungen über die Wirkung der β-Strahlen des Radiums auf einige organische Säuren, insbesondere die Maleinsäure. Biochem. Ztschr. **298**, 340 (1938).

Marx, W. und *Sobotka, H.* (Laboratories of Mount Sinai Hospital, New York): Colorimetric determination of equilenin and hydroequilenin. Journ. biol. Chemistry **124**, 693 (1938).

Matthews, N. L., Curtis, G. M. und *Brode, W. R.* (The Ohio State University, Columbus, Ohio): Determination of iodine in biological material. Refinements of chromium trioxyde oxydation method. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 612 (1938).

Meunier, P. und *Raoul, J.* (Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences à Paris, l'institut Pasteur, Prof. *M. Javillier*): Étude cinétique de la réaction de *Carr* et *Price*. Applications à la recherche qualitative et quantitative des vitamines A. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 861 (1938).

Meyerhof, O., Ohlmeyer, P., Gentner, W. und *Meyer-Leibniz, H.* (Institute f. Physiologie und Physik am Kaiser Wilhelm-Institut f. medizin. Forschung, Heidelberg): Studium der Zwischenreaktionen der Glykolyse mit Hilfe von radioaktivem Phosphor. Biochem. Ztschr. **298**, 396 (1938). Die Phosphorylierungsreaktionen der anaeroben Kohlehydratspaltung werden mit Hilfe von radioaktivem Phosphor (P^{α}) untersucht.

Miescher, K., Fischer, W. H. und *Tschopp, E.* („Ciba", Research Laborator. Basle): Effect of desoxycortocosterone and its esters. Nature **142**, 435 (1938).

Möller, E. F. (Pharmakologisches Institut der Universität Heidelberg): Vitamin B_6 (Adermin) als Wuchsstoff für Milchsäurebakterien. Ztschr. physiol. Chem. **254**, 285 (1938).

Mourot, G. (ohne Ortsangabe): Les termes ultimes du métabolisme purique chez les mammifères. Compt. rend. Acad. Sciences **207**, 407 (1938).

Nakahara, W., Inukai, F. und *Ugami, S.* (Institute of physic. and chemic. Research, Tokyo): Vitamin L. Science **87**, 372 (1938). Mikropräparative Isolierung von zwei Lactationsstufen.

Ochoa, S. und *Peters, R. A.* (Department of Biochemistry, Oxford): Quantitative measurements of vitamin B_1 and its phosphoric esters and their synthesis in animal tissues. Nature **142**, 356 (1938).

Ostern, P., Terszakowéc, J. und *Hubl, St.* (Institut f. Medizin. Chemie d. Universität Lwów (Lemberg): Über die Phosphorylierung des Adenosins durch Hefe und die Bedeutung des Vorganges für die alkoholische Gärung. 3. Mitteilung: Bildung des Adenosins und Zerfall der Nucleinsäure in der Hefe. Ztschr. physiol. Chem. **255**, 104 (1938).

Pillai, Raman Kochukrishna (Biochem. Lab., Cambridge, Engl.): Dephosphorylation in muscle extracts. Biochemical Journ. **32**, 1087 (1938).

Polonovski, M. und *Boulanger, P.* (keine Ortsangabe): Influence de la structure des acides aminés sur l'ammoniophanérèse. Compt. rend. Acad. Sciences **207**, 308 (1938).

Ray, S. N. (Charmichael Medical College, Calcutta): Effect of hyperthyroidism on the metabolism of vitamin C. Journ. Indian chem. Soc. **15**, 237 (1938).

Rodney, G. und *Garner, R. L.* (Department of Biological Chemistry, Medical School, University of Michigan, Ann Arbor): The oxydative desamination of some structurally related aminopropionic acids by the liver and kidney tissues of the rat. Journ. biol. Chemistry **125**, 209 (1938).

Runnström, J. und *Sperber, E.* (Abteilg. f. experim. Zoologie d. Zoolog. Institutes d. Universität Stockholm): Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Permeabilität und Stoffwechsel der Hefezelle. Biochem. Ztschr. **298**, 340 (1938).

Ruttink, J. (Utrecht, Pharmacological Institute of the University): Pharmacological investigation with frog-muscle. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 819 (1938).

Schäffner, A. und *Krumey, F.* (Chemisches Institut d. Deutschen Universität Prag): Über die Phosphatasen der Hefe. Ztschr. physiol. Chem. **255**, 145 (1938). Mikrodialyseversuche.

Schlayer, C. (Medizinische Klinik der Duke University, Durham, N. C., U. S. A.): Manometrische Bestimmung von Aminosäuren mit Ninhydrin im *Warburg*-Apparat. Biochem. Ztschr. **297**, 394 (1938).

Schmitz, A. (Biochem. Abteilg. d. Reichsgesundheitsamtes in Berlin-Dahlem): Über den Trypsin-Inhibitor des Blutes. 3. Mitteilung: Zur Kenntnis des Plasma-Trypsinsystems. Ztschr. physiol. Chem. **255**, 234 (1938). Isolierung des trypsinspezifischen Hemmungskörpers aus Rinderblut.

Schneider, F. (Kaiser Wilhelm-Institut f. Lederforschung, Dresden): Zur Spezifität der Dipeptidase. Biochem. Ztschr. **298**, 130 (1938).

Schlenk, F., *Hellström, F.* und *v. Euler, H.* (Biochem. Institut d. Universität Stockholm): Desamino-cozymase. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1471 (1938).

Scudi, J. V. und *Ratish, H. D.* (Harlem Hospital, New York): A colorimetric method for the determination of ascorbic acid. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 420 (1938). Reduktion von Sulfanilamid. Mikrokolorimetrisch.

Schwaibold, J., *Bleyer, B.* und *Nagel, G.* (Deutsche Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie in München): Die Bestimmung kleiner Mengen Cu, Pb und Zn mit Dithizon mit besonderer Hinsicht auf ihre Bestimmung in biochemischen Materialien. I. Biochem. Ztschr. **297**, 324 (1938).

Shaw, F. H. (Dept. of Physiol., Pharmacol. and Biochem., Univ. Coll., London): The estimation of choline and acetylcholine. Biochemical Journ. **32**, 1002 (1938).

Sigurjonsson, J. (Physiol. Lab., The Univ., Reykjavik): Determination of iodine in sheep thyroid. Biochemical Journ. **32**, 945 (1938).

Somogyi, M. (Laboratory of the Jewish Hospital of St. Louis, St. Louis): Micromethods for the estimation of diastase. Journ. biol. Chemistry **125**, 399 (1938).

Sonderhoff, R. und *Deffner, M.* (Chemisches Laborat. d. Universität München): Die aerobe Bildung der Citronensäure aus Essigsäure durch Hefe. Liebigs Ann. **536**, 36 (1938). Zum Teil Halbmikroarbeitsweise.

Stefanelli, A. (Istit. di Anat. Comparata „G. B. Grassi" della R. Univ., Roma): Su fenomeni respiratori in rapporti alla fecondazione nel *Bufo vulgaris*. Boll. Soc. Ital. Biol. sper. **13**, 475 (1938). Anwendung eines Mikro-Respirometers.

Swedin, B. (Physiol.-chem. Abt. des Karolin. Inst., Stockholm): Untersuchungen über den Aggregationsmechanismus der Erythrocyten. IV. Mitteilung: Über photoelektrische Bestimmung des Aggregationsverlaufes in Blutkörperchensuspensionen. Biochem. Ztschr. **297**, 156 (1938).

Steigerwaldt, F. (I. Medizin. Klinik d. Universität München): Der Sauerstoffverbrauch durch Ascorbinsäure und seine Beeinflussung. Biochem. Ztschr. **298**, 197 (1938).

Tauber, H. (Research Laboratory of the McLeod Infirmary, Florence, South Carolina): The carboxylase enzyme system. Journ. biol. Chemistry **125**, 193 (1938).

Thannhauser, S. J., Reichel, M. und *Grattan, J. F.* (Medical Clinic of Boston Dispensary and Tufts Medical School, Boston, U. S. A.): 103. The effect of ascorbic acid on β-glycerophosphate. Biochemical Journ. **32**, 1162 (1938).

Ugami, S. (Institute of Physical and Chemical Research, Komagome, Hongo, Tokyo): Physiological studies of vitamin L deficiency. I. Gross structure of mammary glands in rats failing to rear the young under vitamin L deficient feeding. Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers **34**, 819 (1938). Mikrophotographien.

Warburg, O. und *Christian, W.* (Kaiser Wilhelm-Institut f. Zellphysiologie Berlin-Dahlem): Isolierung der prosthetischen Gruppe der d-Aminosäureoxydase. Biochem. Ztschr. **298**, 150 (1938). Mikrooxydationsversuche im physiologischen Medium. Mikrophotographie.

Weil-Malherbe, H. (Cancer Research Lab., North of England Council of the British Empire Cancer Campaign, Roy. Victoria Infirmary, Newcastle-upon-Tyne): α-Hydroxy acetoacetic acid. I. Preparation, properties and estimation. II. Metabolism in animal tissues. Biochemical Journ. **32**, 1033 (1938).

Westenbrink, H. G. K. und *Goudsmit, J.* (Laboratorium voor Physiolog. Chemie Universiteit van Amsterdam): Quantitative measurement of vitamin B_1 by the thiochrome reaction. Nature **142**, 150 (1938).

West, P. M. und *Wilson, P. M.* (Department of agricultural bacteriology, University of Wisconsin): Biological determination of vitamin B_1 (Thiamin) in *Rhizobium trifolii*. Science **88**, 334 (1938).

Wieland, H. und *Pistor, H. J.* (Chemisches Laboratorium d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München): Über das dehydrierende Enzymsystem von *Acetobacter peroxydans*. Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. XLIX. Liebigs Ann. **535**, 205 (1938).

Wieland, H., Probst, O. und *Crawford, M.* (ebenda): Zur Wirkungsweise der dehydrierenden Enzyme der Hefe. Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. L. Liebigs Ann. **536**, 51 (1938).

Zbigniew, A. (Institut f. Medizin. Chemie, Lwów): Über die Anfangsvorgänge der Glykogenolyse im Muskel und im Herzen. Vergleichende Untersuchungen. Ztschr. physiol. Chem. **255**, 61 (1938).

Zeller, E. A. (Physiol.-chem. Inst. d. Univ. Basel): Über den enzymatischen Abbau von Histamin und Diaminen. Helv. chim. Acta **21**, 880 (1938).

Zeller, E. A. (ebenda): Zur Kenntnis der Spezifität und der prosthetischen Gruppe der Diaminooxydase. Naturwiss. **26**, 578 (1938).

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Abelin, I. (Physiol. Inst. d. Univ. Bern): Über die Mikrobestimmung des Harnstoffs im Blute ohne Destillation und ohne Neßlerisation. Biochem. Ztschr. **297**, 203 (1938).

Balezot, L. (keine Ortsangabe): Adsorption du virus de la clavelée par l'alumine hydraté. Virulence du complexe. Application à la vaccination. Compt. rend. Acad. Sciences **207**, 349 (1938).

Bersin, Th., Raabe, S. und *Lauber, H. J.* (Chemische Abteilung d. Physiolog. Institutes d. Chirurg. Klinik d. Philip's Universität Marburg/Lahn): Die Erzeugung eines Ascorbinsäuremangels beim lebenden Tier durch intravenöse Injektion von kolloidalem Silberchlorid. Klin. Wchschr. **17**, 1014 (1938).

Boyland, E. und *Huntsman Mawson, E.* (Research Institute of the Royal Cancer Hospital, Free): 161. The conversion of colchicine into colchiceine. Biochemical Journ. **32**, 1204 (1938).

Boyland, E. (ebenda): 162. Experiments in the chemotherapy of cancer. I. The effect of certain antibacterial substances and related compounds. Biochemical Journ. **32**, 1207 (1938).

Butler, C. L. und *Renfrew, A. G.* (Department of Research in Pure Chemistry Mellon Institute of Industrial Research): Hydroxyalkyl ethers of basic phenols. The antipneumococcic activity of some 8-quinolyl-ethers. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1582 (1938).

Dorfmann, A., Koser, St. A. und *Saunders, F.* (Department of Biochemistry and Department of Bacteriology and Parasitology University of Chicago): The activity of certain nicotinic acid derivates as growth essentiel for the Dysenteric Bacillus. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2004 (1938). Communication to the Editor.

Graff, U. (Medizin. Universitätsklinik, Freiburg i. Br.): Untersuchungen über das Unverseifbare des menschlichen Serums. Biochem. Ztschr. **298**, 179 (1938). Halbmikroanalytisch.

Grumbrecht, P. und *Löser, A.* (Pharmakolog. Institut d. Frauenklinik d. Universität Freiburg i. Br.): Über die örtliche Wirkung von Follikelhormon aus der Uterusschleimhaut. Klin. Wchschr. **17**, 1086 (1938).

[1] *Durchgesehen werden*: Wien. klin. Wchschr.; Wien. med. Wchschr.; Klin. Wchschr.; Münch. med. Wchschr.; Dtsch. med. Wchschr.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter VI, VII, VIII, IX.

Hinsberg, K. und *Mucke, K.* (Chemische Abteilg. d. Pathologischen Institutes, Berlin): Untersuchung der kolorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks und der Ammoniumsalze mit Phenolreagens und ihre Verwendbarkeit bei der Carcinomreaktion nach *Fuchs*. Biochem. Ztschr. **297**, 332 (1938). Mikro- bis Halbmikroarbeitsmethode.

Jendrassik, L. und *Halasz, M.* (Medizin. Klinik d. Königin Erszebet-Universität, Pécs): Natriumbestimmung mit dem *Pulfrich*-Photometer. Biochem. Ztschr. **298**, 74 (1938).

Kilduffe, R. A. (Laboratories, Atlantic City Hosp., Atlantic City, N. J.): The clinical utilization of blood studies. Journ. Lab. clin. Med. **23**, 922 (1938). Übersicht.

Lasch, F. (Wien): Über den Vitamin A-Spiegel im Blut bei Leberkranken. Klin. Wchschr. **17**, 1107 (1938).

Lauersen, F. und *Wahlländer, H.* (I. Medizin. Universitätsklinik, München): Über die Bestimmung von Milchsäure in kleinen Blutmengen. Biochem. Ztschr. **298**, 273 (1938). Prinzip: Überführung in Acetaldehyd und nach Destillation jodometrische Bestimmung des Bisulfits.

v. Lehoczky, T. (Psychiatrisch-neurologische Klinik d. Pázmány-Péter-Universität, Budapest): Die Wirkung des β-Phenyl-isopropylaminsulfates (Benzedrin, Aktedron) unter normalen und pathologischen Verhältnissen. Klin. Wchschr. **17**, 1006 (1938).

Leulier, A. und *Dorche, J.* (keine Ortsangabe): Recherches sur le dosage de l'acide oxalique. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 939 (1938).

Loiseleur, J. (keine Ortsangabe): Sur les variations de la viscosité du serum antivénimeux en présence de son antigène. Compt. rend. Acad. Sciences **207**, 186 (1938).

Louis Barker, J. (Department of Physiology, University of Toronto, Toronto, Canada): 157. The nitrogen in blood clotting. Biochemical Journ. **32**, 1181 (1938).

Magerl, J. F. und *Rittmann, R.* (Medizin. Klinik und Hygienisch. Institut d. Universität Innsbruck): Die Bestimmung der Oxalsäure im Blutserum. Klin. Wchschr. **17**, 1078 (1938). Mikromethode.

Meyer, A. (Basel): Über den Vitamin C-Mangel. Klin. Wchschr. **17**, 1111 (1938). Eine Zusammenstellung.

Minibeck, H. (II. Med. Abt. des Krankenhauses Wieden, Wien): Beiträge zur fluoreszenzphotometrischen Mikroanalyse. IV. Mitteilung: Fluoreszenzphotometrische Bestimmung der Gallensäuren in Duodenalsaft, Fäzes und Organen. Biochem. Ztschr. **297**, 214 (1938).

Peyron, A., Guy Poumeau-Delille und *Mercier, P.* (keine Ortsangabe): Sur l'origine et la signification des diverses variétés d'histiocytes observées dans les lésions inflammatoires et au cours des réactions d'immunité. Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 2008 (1938). Einige Vergrößerungen.

Renshaw, R. R., Dreisbach, P. F., Ziff, M. und *Green, D.* (Departments of Chemistry and Pharmacology, New York University): Thioesters of choline and β-methylcholine and their physiological activity. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1765 (1938).

Sato, A. (Versuchsanstalt d. Kaiserl. Japanischen Marine): Quantitative Bestimmung der Hauptharnfarbstoffe mit dem *Pulfrich*-Photometer. Klin. Wchschr. **17**, 1108 (1938).

Strong, F. M., Madden, R. J. und *Elvehjem, C. A.* (Department of Biochemistry College of Agriculture, University of Wisconsin, Madison): The ineffectiveness of β-amino-pyridine in black-tongue. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2564 (1938). Note.

Thiel, A. (Physikalisch-Chemisches Institut d. Universität Marburg): Fluoreszenzmessungen mit den Hilfsmitteln der Absolutkolorimetrie. II. Ein für klinische Untersuchungen geeignetes Verfahren zur Bestimmung des Porphyrins im Harn. Biochem. Ztschr. **298**, 436 (1938).

Trier, E. (Hyg. Inst. der Univ. Kopenhagen; Abt. C des Amtskrankenhauses Gentofte): Die jahreszeitlichen Schwankungen der Serumascorbinsäure. Klin. Wchschr. **17**, 976 (1938). Enthält analytische Beobachtungen.

Tschopp, W. und *Tschopp, H.* (Medizin. Universitätsklinik in Basel und Physiolog.-Chem. Institut d. Universität Basel): Untersuchungen über die Histidinausscheidungen im Harn. Biochem. Ztschr. **298**, 206 (1938). Zusammenhang zwischen Histidinmenge und Gesundheitszustand.

Ujzaghy, P. (Kinderklinik d. Elisabeth-Universität zu Pécs): Einfaches kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Zuckergehaltes im Liquor mit dem *Pulfrich*schen Stufenphotometer. Biochem. Ztschr. **298**, 141 (1938). Ausarbeitung der α-Naphthol-Schwefelsäure-Reaktion nach *Molisch* für geringe Mengen.

Vilter, S. P., Spies, T. D. und *Mathews, A. P.* (Department of Biochemistry and Internal Medicine, University of Cincinnati, College of Medicine, Cin.): A method for the determination of nicotinic acid, nicotinamid and possibly other pyridinlike substances in human urine. Journ. biol. Chemistry **125**, 85 (1938).

Vincent, H. (keine Ortsangabe): Influence des inoculations protégées sur l'accension à la virulence et sur la morphologie du bacille typhique. Compt. rend. Acad. Sciences **207**, 101 (1938). Eine Mikrophotographie.

Vintilesco, J., Ionesco, C. N. und *Mandroi, V.* (Laboratoire de Chimie biologique et alimentaire, Faculté de Pharmacie, Bucarest): Dosage de l'amylase dans l'urine. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 953 (1938).

Waelsch, H. und *Kittel, S.* (Medizinisch-Chemisches Institut d. Deutschen Universität, Prag): Über den Gehalt des Blutplasmas und Blutserums an Calcium und Natrium. Ztschr. physiol. Chem. **255**, 36 (1938).

Wajzer, M. W. (Laboratoire de Physiologie générale de la Sorbonne): Analyse de l'effet glycolytique de l'adrénaline. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 828 (1938).

Willoughby, C. E. und *Elwood, S. W.* (Department of Neoplastic diseases, Jefferson Medical College Hospital, Philadelphia): The lead content of human blood. Journ. biol. Chemistry **124**, 639 (1938).

Woolley, D. W., Strong, F. M., Madden, R. J. und *Elvehjem, C. A.* (Department of Biochemistry, College of Agriculture, University of

Wisconsin, Madison): Anti-blacktongue activity of various pyridine derivatives. Journ. biol. Chemistry **124**, 715 (1938).

Yamafji, K., Nishioeda, M. und *So, K.* (Institut f. Biochemie am Kaiserl. Inst. f. Zuckerforschung in Tainan, Japan): Zur Bildung von Wasserstoffperoxyd im Organismus. Biochem. Ztschr. **298**, 293 (1938). Halbmikroanalytisch.

Zimmermann, W. (Hygienisches Institut d. Universität Breslau): Farbreaktionen und chemische Bestimmungsmethoden der Keimdrüsenhormone. Klin. Wchschr. **17**, 1103 (1938). Zusammenstellung.

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[1]

Bugyi, B. (Pázmány-Péter Tudományegyetem Bonctan-, Szövet- és Fejlödéstani Intézete, Budapest): A magyar kereskedelmi vitamin-, hormónkészitmények és szervkivonatok kapillaris luminescentiás vizsgálata. Magy. gyógyszerésztudom. Társ. Értesitője **14**, 365 (1938).

Bugyi, B. (ebenda): Digitalis és digitalisrokon specialitások kapillaris luminescentiás vizsgálata. Magy. gyógyszerésztudom. Társ. Értesitője **14**, 377 (1938).

Caspersson, T. und *Schultz, J.* (Department of Chemistry, Caroline Institute, Stockholm): Nucleid acids metabolism of the chromosomes in relation to gene reproduction. Nature **142**, 294 (1938). Ein Chromosomenbild.

Caron, H. und *Raquet, D.* (keine Ortsangabe): Identification de la trinitroglycérine en solution alcoolique. Journ. Pharmac. Chim. (8), **27**, 533 (1938).

Dietzel, R. und *Paul, W.* (Institut f. Pharmazeut. u. Angewandte Chemie d. Universität Erlangen): Zur Aminometrie der Alkaloide. 2. Amine, Alkaloide und alkaloidhaltige Drogen. Arch. Pharmaz. **276**, 408 (1938). Beschreibung einer Methode, die die halbmikroanalytisch-titrimetrische Bestimmung obiger Körper gestattet.

Fabre, R. und *Okáč, A.* (Lab. de Toxicol. de la Fac. de Pharm. de Paris): Étude d'intoxication par le chlorate de sodium. Journ. Pharmac. Chim. (8), **27**, 523 (1938).

Ghosh, B. und *Guha, P. C.* (Department of applied Chemistry, University College of Science and Technology, Calcutta): Vitamin C and toxins. Part II. The effect of the administration of vitamin C to Guinea-pigs injected with diphteria and tetanustoxins. Journ. Indian chem. Soc. **15**, 443 (1938).

Gregersen, M. I. und *Painter, E. E.* (Univ. of Maryland School of Med.; Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York): The spectral absorption of sulfanilamide and its red azo dye. Amer. Journ. Physiol. **123**, 83 (1938).

Keeser, E. (Pharmakolog. Institut d. Universität Hamburg): Über antithyreoidwirksame Stoffe. Klin. Wchschr. **17**, 1100 (1938).

---

[1] *Durchgesehen werden*: Arch. Pharmaz.; Pharmaz. Zentralhalle; Pharmac. Weekbl.; siehe außerdem sinngemäß unter I, II, IV, VI, VII.

Merz, K. W. und *Hoffmann, A.* (Pharmazeutisch-Chemisches Institut d. Universität Königsberg): Zum Nachweis geringer Mengen methoxylfreier Chinaalkaloide im Chinin und Chinidin. Arch. Pharmaz. **276**, 388 (1938).

Nagy, L. (Inst. f. med. Chem. d. Univ. Debrecen): Mikroeljárás a dohányfüst lúgosságának meghatározására. Magy. chem. Folyoirat **44**, 71 (1938).

Peyer, W. (Breslau): Über Kräuter-Badeextrakte und deren Ersatzpräparate. Pharmaz. Zentralhalle **79**, 361 (1938). Enthält Lumineszenzbeobachtungen.

Rauscher, W. H. (Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N. Y.): Ethanolamine in the determination of mercury in inorganic and organic compounds and pharmaceutical preparations. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 331 (1938).

Reber, K. (Bern): Chemotherapeutica. p-Amino-phenylsulfonamid und seine Derivate. Schweiz. Apoth.-Ztg. **76**, 289 (1938).

Richter, A. F. und *Hofman, M.* (Medizinisch-Chemisches Institut d. Karls-Universität, Prag): Über das Acetono-Chlorohämin bei der Blutexpertise. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 334 (1938). Einige Mikrophotographien.

Schwab, H. (keine Ortsangabe): Modifications apportées à l'action hypoglycémiante de l'insuline et hyperglycémiante de l'adrénaline par l'addition de nickel, de fer ou de cuivre. Compt. rend. Acad. Sciences **207**, 409 (1938).

Scudi, J. V. (Dept. of Pathol., Harlem Hosp., New York): Identification of sulfanilamide. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 346 (1938).

Valentin, H. (Pharmaz.-Chem. Inst. d. Universität Königsberg i. Pr.): Untersuchung von Aufgüssen des schwarzen Tees mittels der chromatographischen Adsorptionsanalyse. VI. Mitteilung der chromatographischen Adsorptionsanalyse in der Pharmazie. Pharmaz. Zentralhalle **79**, 409 (1938).

Vignoli und *Savelli* (Soc. Chim. de France, Section de Marseille): Microdosage du sélénium en toxicologie. Bull. Soc. chim. France (5), **5**, 832 (1938).

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.[1]

Bertrand, G. (Paris, Institut Pasteur, Laboratoire de Chimie biologique): Importance biologique du bore, en particulier chez les plantes. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 569 (1938).

Castel, P. und *Bose, M.* (keine Ortsangabe): Sur la localisation du cuivre dans les tissues foliaires de la vigne après traitement au sulfate de cuivre. Compt. rend. Acad. Sciences **207**, 179 (1938).

Chouard, P. (keine Ortsangabe): Formation de poils absorbants sur l'épiderme des feuilles de *Begonia Rex* en rapport avec l'application d'hétéroauxines. Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 1923 (1938). Vergrößerungen.

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Ztschr. Unters. Lebensmittel; Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten III, IV.

Cristol, P. und *Fourcade, J.* (keine Ortsangabe): Sur la teneur en cuivre de quelques eaux minérales françaises. Bull. Soc. chim. France (5), **5**, 364 (1938).

Cristol, P. und *Fourcade, J.* (keine Ortsangabe): Sur l'arsenic de quelques eaux de source du Department de l'Hérault. Bull. Soc. chim. France (5), **5**, 365 (1938).

Damodaran, Manayath und *Nair, Kesavapillay Ramakrishnan* (Biochem. Lab., Univ. of Madras, Madras): Glutamic acid dehydrogenase from germinating seeds. Biochemical Journ. **32**, 1064 (1938).

Daniels, T. C., Emery, B. und *Prather, Dorothy* (Univ. of California, Coll. of Pharmacy, San Francisco, Calif.): Photometric determination of vanillin in vanilla extracts. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 320 (1938).

Deckert, W. und *Prathithavaija, B.* (Siam) (Hygienisch. Institut der Hansestadt Hamburg): Ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Chlorpikrin in Luft, Wasser und Lebensmitteln. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 182 (1938).

Fischer, W. (Prüfstelle f. Pflanzenschutzmittel d. Biolog. Reichsanstalt, Berlin-Dahlem): Analyse von Pflanzenschutzmitteln. II. Pyrethrum. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 1 (1938).

Forsee, J. F. (University of Florida): Determination of sugars in plant materials. A photocolorimetric method. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 411 (1938). Halbmikroanalytisch.

Frolova, S. (Institute of experimental Biology, Moscov): Development of the inert regions of the salivary gland chromosomes of *Drosophila*. Nature **142**, 357 (1938).

Genevois, M. L. (Soc. Chim. de France, Section de Bordeaux): Les substances réductrices au cours de la maturation des raisins. Bull. Soc. chim. France (5), **5**, 579 (1938).

Giri, K. V. (Department of Biochemistry, Indian Institute of Science, Bangalore): Über Pflanzenphosphatasen. II. Beziehung zwischen Vitamin C und Pflanzenphosphatasen. Ztschr. physiol. Chem. **254**, 126 (1938).

Goldsworthy, M. C. und *Green, E. L.* (Div. of Fruit and Vegetable Crops and Diseases, Bureau of Plant Ind., U. S. Dept. of Agric., Washington, D. C.): Effect of low concentrations of copper on germination and growth of conidia of *Sclerotinia fructicola* and *Glomerella cingulata*. Journ. agricult. Res. **56**, 489 (1938).

Guilliermond, A. und *Gautheret, R.* (keine Ortsangabe): Sur la fixation par les cellules végétales vivantes des leucobases de certains colorants vitaux. Compt. rend. Acad. Sciences **207**, 417 (1938).

Guilliermond, A. und *Gautheret, R.* (keine Ortsangabe): Actions des bleus de Nil et de crésyl sur les lévures. Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 1848 (1938).

Kögl, F. und *van Wagtendonk, W. J.* (Utrecht, Organ.-Chem. Laboratorium der Rijks-Universität): Über die Bedeutung von Biotin für das Wachstum von *Staphylococcus pyogenes aureus*. 27. Mitteilung über pflanzliche Wachstumsstoffe. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 747 (1938).

Kuhn, R., Moewus, F. und *Jerchel, D.* (Kaiser Wilhelm-Institut f. med. Forschung, Heidelberg): Über die chemische Natur der Stoffe, welche die Kopulation der männlichen und weiblichen Gameten von *Chlamydomonas eugametos* im Licht bewirken. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1541 (1938).

Levina, L. (keine Ortsangabe): Modification de la diffusion du glucose en présence de sels; cas des tissues végétaux. Compt. rend. Acad. Sciences **207**, 175 (1938).

Lott, W. L. (Department of Agronomy, Cornell University, Ithaca, N. Y.): Determination of zinc. A colorimetric method. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 335 (1938).

Lunde, G. und *Lie, J.* (Hermetikkindustriens Laboratorium, Stavanger, Norwegen. Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie): Vitamin C in Meeresalgen. Ztschr. physiol. Chem. **254**, 227 (1938).

Lustig, B. und *Wachtel, H.* (Chemisches Laboratorium d. Pearsonstiftung, Wien IX., und Radiuminstitut Krakau): Über die biochemische Beeinflussung der Keimung und des Wachstums von *Cardamine*-Samen. II. Mitteilung: Wirkung von Vitaminen und Hormonen auf die Pflanzen. Biochem. Ztschr. **297**, 386 (1938).

Der *Matzkaprozeß* in seiner Anwendung zur Sterilisierung von Fruchtsäften. (Berichterstatter: *A. Sch.*) Chem.-Ztg. **62**, 604 (1938).

Miller, E. V. (Bureau of Plant Industry): A physiological study of the rind color of certain citrus fruits. Science **87**, 394 (1938). Durch Äthyleneinwirkung auf die Früchte wird der Carotinoidgehalt vermehrt. Mikrochromatographie.

Pentscheff, N. P. (Sofia, Institut f. Analyt. Chemie d. Universität): Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes und Stickstoffes in organischen Verbindungen durch Vakuumverbrennung. Anwendung dieser Methode in der Bodenanalyse. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 431 (1938). Halbmikromethode, die zur Mikromethode ausgebaut werden kann.

Ralstone, W. (Tobacco By-Products and Chemical Corporation, Richmond, Va.): Determination of small amounts of nicotine on apples and adaption of the official method to apple foliage. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 533 (1938). Fällung des Nicotins mit Silicowolframsäure.

Reith, J. F. und *Looyen, A.* (Rijksinstitut voor de Volksgezundheid, Utrecht): Die Titration der Alkalien in Trinkwässern. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 252 (1938). Mikro- bis halbmikroanalytisch.

Riou, P. und *Delorme, G.* (keine Ortsangabe): De la repartition du fer et du manganèse dans les érables de la province de Quebec. Compt. rend. Acad. Sciences **207**, 300 (1938).

Robinson, W. O., Wethstone, R. und *Scribner, F. B.* (Bureau of Standards): The presence of rare earth in *Hickory* leaves. Science **87**, 470 (1938). Spektroskopisch.

Rudra, M. N. (Department of Medical Chemistry, The Prince of Wales Medical College, Patna): Studies in vitamin C. Part V. The vitamin C

content of some germinated cereals and pulses. Journ. Indian. chem. Soc. **15**, 191 (1938).

Sauvage, Ch. (keine Ortsangabe): Sur la germination de *Lepidium sativum L.* en présence de sel. Compt. rend. Acad. Sciences **207**, 297 (1938).

Solacolu, Th., Constantinescu, D. und *Constantinescu, M.* (keine Ortsangabe): Étude anatomique et cytologique des modifications provoquées par le mélange obtenu d'une substance organo-formative et de la colchicine. Compt. rend. Acad. Sciences **207**, 246 (1938). Mikrophotographien.

Wergin, W. (Kaiser Wilhelm-Institut f. Chemie, Berlin-Dahlem): Direkte Beobachtung von 0,2 μ großen Strukturelementen der pflanzlichen Zellwand. Naturwiss. **26**, 613 (1938). Mikrophotographie.

Yamasaki, I. und *Yositome, W.* (Agrikulturchemisches Institut d. Kais. Kyushu-Universität Fukuoka, Japan): Über die Bildung des Vitamin B_2-Komplexes aus Cerealien bei der Gärung von Aceton-Butylalkoholbakterien. Biochem. Ztschr. **297**, 398 (1938).

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Baukloh, W. (Berlin): Einwirkung von Wasserstoff auf Metalle. Chem. Fabrik **11**, 449 (1938). Einige Vergrößerungen von Einwirkungen des Wasserstoffs bei höheren Temperaturen und höheren Drucken.

Caldwell, W. E. und *Smith, L. E.* (Oregon State Coll., Corvallis, Ore.): Determination of gold and silver in cyanide solutions. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 318 (1938). Es gelangen meist Mikromengen zur Endbestimmung.

Claudatus, I. und *Ghimicescu, Gh.* (Jassy, Univ.): La microméthodique minérale. I^{ère} note. Cations. Ann. scient. Univ. Jassy **24**, 357 (1938).

Düsing, W. und *Winkelmann, K.* (Versuchsabteilung der Osram-G. m. b. H., Kommandit-Gesellschaft, Werk A, Berlin): Schwefelbestimmung in Nickel durch Verbrennung im Sauerstoffstrom. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 419 (1938).

Ginsberg, H. (Lautawerk): Anwendung kolorimetrischer Methoden bei der Analyse von Rohstoffen und Zwischenprodukten für die Aluminiumgewinnung. Angew. Chem. **51**, 663 (1938). Mikro- bis halbmikroanalytisch.

Helling, W. und *Neunzig, H.* (Metallurgisch-metallographisches Laboratorium d. Vereinigten Aluminiumwerke A. G., Erftwerk, Grevenbroich): Über den Einfluß des Reinheitsgrades des Aluminiums auf die Beständigkeit von Schweißnähten in Salpetersäure und Schwefelsäure. Chem. Fabrik **11**, 299 (1938). Photographien.

Juhlin, O. (Laboratorium der Liljeholmener Stearinfabrik A. G., Stockholm): Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung von Glycerin in wäßrigen Lösungen. Ztschr. analyt. Chem. **113**, 339 (1938).

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Journ. Soc. chem. Ind. Japan; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und Abschnitt IX.

Naumann, F. K. (Essen): Stähle für Treibstoffgewinnungsanlagen. Chem. Fabrik **11**, 365 (1938). Vergrößerungen.

Polster, A. (Kodakfabrik, Vác, Ungarn): Untersuchungen von Gelatine für photographische Emulsionen. Die erhöhte Reduktionsfähigkeit. Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 254 (1938).

Werner, M. (Leverkusen): Vereinheitlichung und Normung auf dem Gebiet der Korrosionsprüfung. Chem. Fabrik **11**, 436 (1938).

IX. Apparative Behelfe.[1]

Alber, H. K. (Biochemical Research Foundation of the Franklin Inst., Philadelphia, Pa.): An improved capillary clamp. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 348 (1938).

Barchewitz, P. und *Parodi, M.* (keine Ortsangabe): Sur un spéctromètre à réseau à fils pour l'étude de l'infrarouge lointain. Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 1891 (1938).

Berkley, E. E. und *Woodyard, O. C.* (Department of Agriculture, Washington, D. C.): A new microphotometer. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 451 (1938).

Boettiger, E. G. (Biological Laboratories, Harvard University, Cambridge, Massachusetts): A simple respirometer for small animals. Nature **142**, 151 (1938).

Cassidy, H. G. (Yale University, New Haven, Conn.): A constant temperature bath for *Stodola*'s acetylenation microapparatus. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 456 (1938).

Chaney, A. S. (Los Angeles, County Hosp., Los Angeles, Calif.): Syringe attachement for accurate volumetric work. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 326 (1938).

Erdös, J. (Forschungslaboratorium der Chemisch-pharmazeut. Fabrik, Dr. Egger): Destillierkolben mit Kühler für kleine Substanzmengen. Mikrochemie **24**, 278 (1938).

Gibb, T. R. P. (Massach.'s Institute of Technology, Cambridge, Massach.): A continous extractor using hot solvent. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 547 (1938).

Guichard, M. (La Sorbonne, Laboratoire des hautes Études, Analyses et Mésures chimiques): Pesées continues et temperatures linéarement croissantes en analyse. Bull. Soc. chim. France (5), **5**, 675 (1938).

Hare, K. und *Phipps, R. E.* (Cornell University, Medical College, New York): A photoelectric colorimeter. Science **88**, 153 (1938).

Henry, D. C. (Thomas Graham Colloid Research Laboratory, The University of Massachusetts): A source of error in microcataphoretic measurements with a cylindrical-bore cell. Journ. chem. Soc. London **1938**, 997.

Hunsmann, W. (Göttingen, Institut für Physikalische Chemie der Universität): Eine Differentialmethode zur Messung kleiner adsorbierter

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Gasmengen. Ztschr. Elektrochem. **44**, 540 (1938). Beschreibung einer neuen Apparatur.

Iitaka, I. und *Shiota, R.* (Report from the Iitaka Laboratory): A method of ascertaining and defining fineness of powder. Inst. Phys. Chem. Research Japan, Sci. Papers **34**, 897 (1938).

Kato, Katsuji (Dept. of Pediatrics, The Univ. of Chicago, Chicago, Ill.): Combination microhemopipette for determination of the sedimentation rate, packed cell volume, and fragility of erythrocytes, especially adapted for use in children and small laboratory animals. Journ. Lab. clin. Med. **23**, 980 (1938).

Kirner, W. R. (Coal Research Lab., Carnegie Inst. of Technology, Pittsburgh, Pa.): Mechanism of absorption of oxides of nitrogen by lead peroxide in microcombustions. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 342 (1938).

Knoll, A. und *Schukal, J.* (Dept. of Chemistry, Columbia Univ., New York): A „long burner" adapter for *Bunsen* burners. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 348 (1938).

Kufferath, A. (Berlin): Die modernen Mikroskopiergeräte im chemischen Forschungs- und Industrielaboratorium. Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 359 (1938). Besprechung der hauptsächlichsten Kameratypen für Mikrophotographie. Mikrophotographien.

Lesesne, S. D. und *Lochte, H.* (University of Texas, Austin, Texas): A new type of semimicro fractionating column. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 445 (1938).

MacNevin, W. und *Clark, H. S.* (Ohio State Univ., Columbus, O.): A copper tube preheater. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 338 (1938).

MacNevin, W. (ebenda): Electrolytic silver wool in the filling of microcombustion tubes. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 341 (1938).

v. Mutzenbecher, P. (I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M.-Höchst, Biochemisches Laboratorium): Messung von Teilchengrößen und Molekulargewichten durch Zentrifugieren. Angew. Chem. **51**, 633 (1938). Zusammenfassung.

Ott, M. (Laboratorium für Sonderuntersuchungen d. Landwirtschaftl. Versuchsstation, Darmstadt): Tierversuch oder chemische Bestimmung des Vitamin C. Über einen neuen Apparat zur Bestimmung des Vitamin C. Angew. Chem. **51**, 535 (1938).

Stenhagen, E. (Institute of Medical Chemistry, University of Uppsala): An apparatus for electrometric titrations of high precision. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 433 (1938).

Terpstra, P. (Groningen, Crystallographic Institute of the University): Simple instructions for crystall measurement with a new model of the two circle goniometer, especially adapted to the use in chemical laboratories. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 893 (1938).

Übermikroskop, Das (mit 8 Werkbildern der Siemens & Halske A. G.): Chem.-Ztg. **62**, 561 (1938).

Wilhelm, H. A. (Iowa State Coll., Ames, Iowa): Apparatus for evaporating solutions on electrodes. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 327 (1938).

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

Microchemical Section (American Chemical Society).

95. Tagung der Amer. Chem. Soc. in Dallas, Texas, vom 18. bis 22. April 1938.[1]

Die *Microchemical Section* der *American Chemical Society* hielt am 20. April eine halbtägige Sitzung ab. Es wurde über sechs Arbeiten berichtet, von denen sich drei mit organischer quantitativer Elementaranalyse, zwei mit chemischer Mikroskopie und eine mit einer Halbmikromethode für fraktionierte Destillation beschäftigten. Die jeweilige Zahl der Teilnehmer schwankte zwischen 35 und 80.

Die Sitzung wurde um 9 Uhr vormittags vom Vorsitzenden Dr. *W. R. Kirner* eröffnet. Um die Teilnehmer mit den Zielen der Section bekanntzumachen, gab der Vorsitzende einen kurzen Umriß der Geschichte der *Microchemical Section* seit ihrer Gründung vor zwei Jahren. Er wies ferner darauf hin, daß die Section zum Zeitpunkte der nächsten Tagung, die im September dieses Jahres in Milwaukee (Wisconsin) stattfinden werde, berechtigt sei, das übliche Gesuch um die Verleihung des Titels und der Rechte einer *Division* der *American Chemical Society* einzureichen. Der Vorsitzende schloß mit der Einladung an alle jene, die sich für Mikrochemie interessieren, sich der *Microchemical Section* anzuschließen und an ihren Sitzungen und ihrer Geschäftsführung teilzunehmen.

Ein verbessertes Absorptionsröhrchen für die Mikrobestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. *I. B. Johns*, Iowa State College, Ames, Iowa.

Der Vortragende wies auf die Schwierigkeiten hin, die mit der Erreichung der Gewichtskonstanz offener Absorptionsröhrchen, wie sie von *F. Pregl* vorgeschlagen wurden, besonders dann verbunden sind, wenn die Atmosphäre einen hohen Feuchtigkeitsgehalt aufweist. Auch die mit Quecksilberverschluß arbeitenden Absorptionsröhrchen haben sich in den Händen von Studenten nicht bewährt. Der Vortragende empfiehlt ein gerades Absorptionsröhrchen aus Pyrexglas, das in der Form dem *Pregl*schen ähnlich ist, aber von der Außenluft durch zwei Stahlkugeln von $^1/_{16}$ inch (1,6 mm) Durchmesser abgeschlossen werden kann. Die Kugeln passen genau in Ventilsitze aus geschliffenem Glas, die in beide Enden des Röhrchens eingeschmolzen sind. Jeder der beiden Ventilsitze verengt sich kegelförmig zu einer feinen Öffnung, durch welche die Gase durchtreten können, wenn die zugehörige Stahlkugel nicht der Ventilmündung aufliegt. Eine Drehung des Röhrchens um seine Achse im Betrage von 180° genügt, um die Stahlkugeln in die Ventilsitze zu befördern und den Gasaustausch zwischen dem Innern des Röhrchens und der Außenluft vollständig zu unterbinden. Die Ventile bleiben sogar dann dicht, wenn man mit Hilfe der *Mariotte*schen Flasche soweit ansaugt, daß man ein Niveaugefälle von 20 cm Wassersäule herstellt.

[1] Vgl. Mikrochemie **24**, 217 (1938); Mikrochim. Acta **3**, 279 (1938).

Das Verfahren des Abwischens der Absorptionsröhrchen wurde abgeändert, da die aus Pyrexglas hergestellten Röhrchen sich leicht elektrisch aufladen, wenn die von *Pregl* empfohlene Methode angewendet wird. Die Abänderung besteht darin, daß nur Baumwollappen zur Anwendung kommen, die durch Aufbewahrung in einem geschlossenen Gefäß, das eine 50%ige Methylalkohol-Wasser-Mischung enthält, feucht erhalten werden. Auf diese Art läßt es sich erreichen, daß das Gewicht der Röhrchen nach 15-minutigem Stehen in der Nähe der Waage innerhalb $\pm$ 0,003 mg konstant ist.

Als Absorptionsmittel für Wasser wird wasserfreies Calciumsulfat, das entweder aus Gips hergestellt werden oder als „Drierite" käuflich bezogen werden kann, empfohlen. Dieses Absorptionsmittel kann, wenn Erschöpfung eintritt, wiederholt im Absorptionsröhrchen regeneriert werden, indem man das Röhrchen in den auf 220° erhitzten Trockenblock einlegt und Luft durchsaugt. Nach dem Regenerieren wird das Absorptionsmittel mit Kohlendioxyd gesättigt und ist dann gebrauchsfertig. Auch das im U-Rohr des Blasenzählers verwendete Calciumsulfat kann in der angedeuteten Weise regeneriert werden. Das mit Calciumsulfat gefüllte Absorptionsröhrchen wiegt ungefähr 5 g. Für die Absorption des Kohlendioxyds wird ein ähnliches Röhrchen mit einer Ascarite-Calciumsulfat-Füllung verwendet, das ein Gewicht von ungefähr 8 g besitzt.

Eine neuartige Fraktionierkolonne für Halbmikrodestillation. *S. D. Lesesne* und *H. L. Lochte*, University of Texas, Austin, Texas.

Im Innern einer 6 mm weiten und 37,5 cm langen adiabatischen Glaskolonne (Rohr) befindet sich ein 4 mm breites (und 37 cm langes) Nichromband, das mit einer Geschwindigkeit von 1000 Umdrehungen in der Minute um seine Längsachse rotiert. Die Destillation wird so geleitet, daß die Kolonne mit 100% Rückfluß arbeitet. Das Destillat wird in einem mit Quecksilber gefüllten Seitengefäß aufgefangen und durch geeignete Handhabung des Niveaugefäßes durch ein Zweigrohr abgeführt.

Die Erhöhung der Wirksamkeit durch das rotierende Nichromband ist durch die folgenden Zahlen angezeigt:

Rücklaufgeschwindigkeit in Tropfen pro Sekunde	Band	Wirksamkeit der Kolonne entsprechend der folgenden Zahl theoretischer Platten
1	stillstehend	4
1	rotierend	15
2	„	10

Mit rotierendem Band ist die Neigung zu einer Überflutung der Kolonne gering und eine hohe Destillationsgeschwindigkeit kann erreicht werden. Bei der Destillation von 2 bis 0,06 ccm einer 50%igen Mischung von Methylalkohol und Wasser konnten die reinen Bestandteile nahezu quantitativ isoliert werden.

Ein mikroskopischer Nachweis für Kalium. *H. A. Frediani*, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana.

Der Vortragende hat die Verwendung von Naphtholgelb S als Reagens für den mikrochemischen Nachweis des Kaliums untersucht. Wenn ein Tropfen einer Kaliumlösung auf dem Objektträger mit einem Tropfen der Reagenslösung zusammengebracht wird, bilden sich charakteristische nadel-

förmige Kristalle. Die Konzentrationsempfindlichkeit wurde zu 7,5 g pro Kubikzentimeter festgestellt. Ammonium-, Cäsium-, Lithium-, Natrium- und Magnesiumionen geben unter den angegebenen Bedingungen keine Fällung. Kupfer(II)-, Silber-, Blei- und Rubidiumionen bilden mit dem Reagens schwerlösliche Salze und erschweren bzw. verhindern dadurch den Nachweis des Kaliums. Das Aussehen der Niederschläge wurde durch eine Reihe von Diapositiven illustriert. Der Sprecher wies darauf hin, daß das vorgeschlagene Reagens zur Unterscheidung von Rubidium und Cäsium geeignet erscheine.

Die Erkennung von Stoffen durch Messung der in den Profilen von Mikrokristallen auftretenden Winkel. II. Die Achtecke der Silhouetten von Cinchophenhydrochloridhydrat und von Silberdichromat. *A. C. Shead*, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma.

Der Vortragende berichtete über weitere Arbeiten zur Auswertung der Profilwinkel von plattenförmigen Kristallen, die durch Kristallisation unter kontrollierten Bedingungen erhalten wurden. Die Arbeiten wurden an Cinchophenhydrochloridhydrat und an Silberdichromat ausgeführt, die beide Platten von oktagonalen Umrissen liefern. Trotzdem das Achteck im allgemeinen die komplizierteste Silhouette darstellt, die in der Praxis der chemischen Mikroskopie angetroffen wird, lassen sich die auftretenden Winkel leicht aus der Kombination einfacherer Formen ableiten. Die Winkelmessungen konnten mit einer Genauigkeit von 10 Bogenminuten reproduziert werden.

Ein neues mikrochemisches Verfahren für die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen. *E. W. D. Huffman*, University of Colorado, Boulder, Colorado.

Die Probe wird wie bei der Originalmethode von *F. Pregl* im Sauerstoffstrome mit Hilfe von Platinkontaktsternen verbrannt. Die Verbrennungsprodukte passieren hierauf ein Schiffchen, das mit Silbertabletten von 1 mm Dicke und 1 mm Durchmesser angefüllt ist und auf einer Temperatur von 400° C gehalten wird. Die Silberscheiben werden durch Ausstanzen aus dichtem, porenfreiem Silberblech von 1 mm Dicke erhalten. Das Schiffchen ist aus feinmaschigem Platindrahtnetz hergestellt und besitzt einen abgerundeten Boden, der sich der Innenwand des Verbrennungsrohres genau anlegt. Das Rohr ist oberhalb des Schiffchens so eingebuchtet, daß dadurch in den passierenden Gasen eine Wirbelströmung entsteht. Der Schwefel wird vom Silber quantitativ als Silbersulfat gebunden. Nach beendeter Verbrennung wird der Inhalt des Schiffchens mit Ammoniaklösung ausgezogen, wobei das Silbersulfat in Lösung geht. Schließlich wird das gelöste Silber elektrolytisch bestimmt. Die Methode ist insofern günstig, als für jedes Mol Schwefel zwei Mole Silber zur Wägung gelangen. Es besteht außerdem die Möglichkeit, den Schwefelgehalt einfach aus der Gewichtszunahme des Schiffchens zu berechnen. Auch in diesem letzteren Falle scheint ein Stickstoffgehalt der Probe ohne Einfluß auf das Resultat der Schwefelbestimmung zu sein.

Wenn das elektrolytisch niedergeschlagene Silber als Wägungsform benutzt wird, ist es derzeit noch notwendig, das Ergebnis eines Leerversuches zu berücksichtigen. Auch im Leerversuch wird eine gewisse Menge Silber gefunden, die eine Funktion der Ammoniakkonzentration während der Extraktion und des Gesamtausmaßes der dargebotenen Silberfläche ist. Das positive Resultat der Leerversuche ist wahrscheinlich durch die Gegenwart oder

die Bildung von Silberoxyd zu erklären. Der zur Extraktion verwendete Ammoniak wird mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Vor Beginn der Elektrolyse wird der ammoniakalischen Lösung eine kleine Menge Acetonitril oder Essigsäure zugesetzt. Eine Elektrodenspannung von 0,9 Volt wird etwa 15 Minuten lang eingehalten. Dabei wird eine Stromstärke von 3 bis 5 Milliampere beobachtet. Wenn die Stromstärke unterhalb 2 Milliampere sinkt, wird die Spannung auf 3 Volt erhöht und die Elektrolyse weitere 15 Minuten fortgesetzt (4 Milliampere).

Der Mechanismus der Absorption der Stickstoffoxyde durch Bleidioxyd bei der Verbrennung kleiner Substanzmengen. *W. R. Kirner*, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pennsylvania.

Zum Studium des Mechanismus der Absorption der Stickstoffoxyde durch Bleidioxyd wurde zunächst eine quantitative Untersuchung der Umsetzungen von Stickoxyd und von Stickstoffdioxyd mit Bleidioxyd unter Verhältnissen vorgenommen, die denjenigen während der katalytischen Verbrennung organischer Substanzen ähnlich sind. In einer Reihe von Versuchen wurden gewogene Mengen von Stickoxyd, mit Stickstoff gemischt, erst durch ein erhitztes Verbrennungsrohr, dessen Füllung nur aus Palladiumasbest bestand, und dann durch ein gewogenes Absorptionsröhrchen geleitet, das mit Bleidioxyd gefüllt war und auf einer Temperatur von 185° C gehalten wurde. In einer zweiten Reihe von Versuchen wurde das gewogene Stickoxyd mit Sauerstoff gemischt und die erhaltene Stickstoffdioxyd-Sauerstoff-Mischung durch denselben Apparat hindurchgesandt. Die Gewichtszunahme des Absorptionsröhrchens wurde nach jedem Versuch bestimmt.

Es konnte festgestellt werden, daß in den Versuchen mit Stickoxyd die Gewichtszunahme des Bleidioxyds etwa 65% des Gewichtes des zugeführten Gases entsprach, während im Falle des Stickstoffdioxyds die Gewichtszunahme des Absorptionsröhrchens etwa 85% des Gewichtes des eingeführten Stickstoffdioxyds betrug. Auf Grund dieser Befunde und anderer in der Literatur berichteter Erfahrungen wurden die folgenden Reaktionsgleichungen für die Umsetzungen von Stickoxyd bzw. Stickstoffdioxyd mit Bleidioxyd aufgestellt:

$$2\,PbO_2 + 2\,NO \rightarrow Pb(NO_2)_2 \cdot PbO + {}^1/_2\,O_2,$$
$$2\,PbO_2 + 2\,NO_2 \rightarrow Pb(NO_3)_2 \cdot PbO + {}^1/_2\,O_2.$$

An jeden der oben kurz besprochenen Vorträge schloß sich eine allgemeine Diskussion an, die in einzelnen Fällen leider vorzeitig abgebrochen werden mußte, um die Zeiteinteilung programmgemäß aufrechtzuerhalten. Die letzte Stunde der Sitzung war wiederum für eine zwanglose Besprechung mikrochemischer Arbeitsmethoden freigehalten, einen Programmpunkt, der bereits auf früheren Tagungen für wertvoll befunden worden war. Das Interesse der Versammlung wandte sich diesmal hauptsächlich den Problemen der organischen Elementaranalyse zu und berührte unter anderem das zeitweilige Versagen der Apparaturen („pest periods"), die relativen Vorteile der verschiedenen Absorptionsmittel für Kohlendioxyd und Wasser und die durch den Gebrauch des Bleidioxyds verursachten Schwierigkeiten.

Nach Schluß der Sitzung versammelten sich ungefähr 15 Mikrochemiker zu dem vorbereiteten Mittagessen, in dessen Verlauf Pläne für die Herbsttagung in Milwaukee besprochen wurden. Beträchtliche Zeit wurde auch der Besprechung der Tätigkeit verschiedener lokaler mikrochemischer Ge-

sellschaften gewidmet, die sich in einigen der größeren Städte gebildet hatten. Im besonderen wurden die Möglichkeiten einer Zusammenarbeit dieser Gesellschaften mit der *Microchemical Section* erwogen. Dr. *Frank C. Whitmore*, Präsident der *American Chemical Society*, schloß sich der Gruppe nach dem Mittagessen an und erwarb sich dadurch ein besonderes Verdienst, daß er anläßlich der Besprechung der letztgenannten Frage seinen wertvollen Rat in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte.

Die *Microchemical Section* schuldet ferner ihrem Sekretär Dr. *L. T. Hallett* Dank für die ausgezeichnete Vorbereitung aller Einzelheiten der Sitzung und gleicherweise Herrn Dr. *G. H. Richter* von der Ortsgruppe in Dallas für die Beistellung der Räume und der erforderlichen Demonstrationsmaterialien. Der ordnungsgemäße Ablauf der Veranstaltungen der *Microchemical Section* war wesentlich das Ergebnis der Bemühungen der beiden letztgenannten Herren. Die Gastfreundlichkeit der Texaner ist bekannt und den Teilnehmern der Tagung war Gelegenheit geboten, ihrer im höchsten Ausmaße teilhaftig zu werden. *W. R. Kirner*-Pittsburgh.

Bericht über die 96. Tagung der American Chemical Society in Milwaukee, 5. bis 9. September 1938.

Die Geschäftsversammlung der *American Chemical Society* wurde Montag den 5. September um 9 Uhr morgens unter dem Vorsitze des Präsidenten der Gesellschaft, Professor *Frank C. Whitmore*, in der Juneau Hall des Milwaukee Auditoriums abgehalten. Zur Beratung lag unter anderem das Gesuch der Vorstände der *Microchemical Section* um Verleihung des Titels und der Rechte einer *Division* der *American Chemical Society* vor. In dem Ansuchen wurde darauf hingewiesen, daß die Section durch die erfolgreiche Abhaltung von Vorträgen anläßlich der Tagungen der Gesellschaft in San Francisco (1935), Kansas City (1936), Pittsburgh (1936), Chapel Hill (1937), Rochester (1937) und Dallas (1938) ihre Zweckmäßigkeit und Lebensfähigkeit erwiesen habe. Der Vorschlag des *Committee on Policy* zur Verleihung des Status einer „Division" und Genehmigung der vorgelegten Geschäftsordnung wurde von der Versammlung einstimmig angenommen. Die Bedeutung dieser Entscheidung der *American Chemical Society* für die weitere Entwicklung der Mikrochemie in den Vereinigten Staaten kann derzeit kaum gerecht gewürdigt werden, doch läßt sich mit ziemlicher Sicherheit voraussagen, daß die Schaffung der *Division of Microchemistry* nicht nur die mikrochemische Forschung beleben, sondern auch die Einführung mikrochemischer Methoden in die Laboratoriumspraxis industrieller und wissenschaftlicher Betriebe wesentlich erleichtern und beschleunigen wird.

Es sei schließlich erwähnt, daß die Herren *B. L. Clarke* und *T. R. Cunningham* vom Schriftleiter *H. E. Howe* für einen weiteren Termin als Mitglieder der Redaktion der „Analytical Edition" von „Industrial and Engineering Chemistry" vorgeschlagen wurden. Der Antrag wurde einstimmig angenommen.

Die Sitzung der *Division of Microchemistry* wurde am Mittwoch den 8. September im Banquet Room des Hotels Schroeder unter dem Vorsitze von Dr. *Walter R. Kirner* (Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh) abgehalten. Der Inhalt der Vorträge sei im folgenden kurz zusammengefaßt.

A. C. Shead, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma: „Eine Arbeitsweise für das Schmelzen und Sublimieren von Substanzen zum Zwecke der Erzeugung von Kristallen, die sich für die Messung der Profilwinkel eignen."

Die zu sublimierende Substanz wird auf Aluminiumfolie aufgebracht und mit einem Deckgläschen bedeckt. Das Erhitzen erfolgt mittels eines Metallblockes von etwa 2,5 × 2,5 cm Querschnitt und 20 cm Länge, der an einem Ende mittels eines Mikrobrenners erhitzt wird, wodurch sich in der Längs-

richtung des Heizblockes ein Temperaturgefälle von etwa 1° C pro Zentimeter ausbildet. Das Erhitzen der Substanz wird durch Verschieben der Aluminiumfolie entlang des Heizblockes reguliert. Im Falle des p-Nitroso-dimethylanilins konnten große, gut ausgebildete, plattenförmige Kristalle erhalten werden, indem erst ein Kondensat von Flüssigkeitströpfchen erzeugt und dann die Temperatur gerade soweit erniedrigt wurde, daß langsame Kristallisation der Flüssigkeitströpfchen eintrat. Das zum Aufbau der Kristalle erforderliche Material scheint zum Teil von der Gasphase geliefert zu werden.

A. C. Shead, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma: „Der Nachweis von Cyanidradikal und die Unterscheidung von Tribromphenol und Tribromphenolbrom."

HCN-Gas wird in einem kleinen Volumen einer gesättigten Lösung von Cu_2O in konzentriertem Ammoniak absorbiert. Die Behandlung mit HCN wird fortgesetzt, bis die Reagenslösung farblos wird. Dann wird der Probetropfen mit der Menge des Reagens versetzt, die eben ausreicht, um dem Probetropfen eine blaßblaue Färbung zu verleihen. Wenn die Lösung nun vorsichtig bis nahe zur Siedetemperatur erhitzt und mit einem Überschuß der Reagenslösung versetzt wird, scheidet sich ein blaugrüner Niederschlag ab, der nach Waschen mit Ammoniak enthaltendem Wasser aus verdünntem Ammoniak bei Wasserbadtemperatur umkristallisiert werden kann und dabei charakteristische blaßviolette Platten liefert.

Die Unterscheidung von Tribromphenol und Tribromphenolbrom ist auf die Herstellung plattenförmiger Kristalle mit Hilfe der oben beschriebenen Heizvorrichtung und die Messung der Profilwinkel gegründet.

Thomas Boyd mit *Ed. F. Degering* und *R. N. Shreve*, Purdue University, Lafayette, Indiana; vorgetragen von *Ed. F. Degering*: „Der relative Wert gewisser Azoderivate des 8-Oxychinolins als analytische Reagenzien."

Mit Ausnahme der Alkalien, der alkalischen Erden und der größeren Zahl der seltenen Erden wurde das Verhalten von nahezu allen bekannten Elementen gegenüber 18 Azoderivaten von 8-Oxychinolin untersucht. Die Reagenzien wurden als gesättigte alkoholische Lösungen der Farbstoffe zur Anwendung gebracht und die Probelösungen enthielten 3 mg des jeweiligen Ions pro Milliliter der 20%igen HNO_3-Lösung. In einigen Fällen wurden HCl oder Königswasser als Lösungsmittel angewendet. Die Versuche wurden als Tüpfelproben ausgeführt. Palladium- und Mercuriion gaben spezifische Nachweise mit je 6 Derivaten. Das 5-Benzidinmonoazo-8-oxychinolin gestattet einen spezifischen Nachweis von VO_2^+ oder VO_3^-. Chloridion hindert fast alle Nachweise, während Tartration im allgemeinen als nicht störend befunden wurde.

Jen-Yin Yen und *Villiers W. Meloche*, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin; vorgetragen von *V. W. Meloche*: „Ein neues Zentrifugierröhrchen für mikrosedimetrische Bestimmungen."

Das Zentrifugierrohr von etwa 10 cm Länge hat in der oberen Hälfte eine innere Weite von 14 mm. An dieses weite Rohr ist die Meßkapillare von 0,5 mm innerem Durchmesser angesetzt, die die untere Hälfte des Zentrifugierrohres bildet. Das untere Ende der Meßkapillare ist *offen*, um das Reinigen zu erleichtern. Zum Gebrauche wird das beschriebene Rohr in ein etwas weiteres Zentrifugierrohr, das einige Milliliter Quecksilber enthält,

eingesetzt. Die Quecksilbermenge ist so gewählt, daß auch während des Zentrifugierens keine Flüssigkeit aus der unteren Öffnung der Meßkapillare austreten kann. Bestimmungen des P_2O_5 als Phosphomolybdat, des K als Kobaltgelb und des Na als Natrium-Magnesium-Uranylacetat gaben gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

Frank Schneider und *D. Gardner Foulke*; vorgetragen von *D. G. Foulke*, Rutgers University, New Brunswick, New Jersey: „Die Mikromethodik von Klassifikationsproben der organischen qualitativen Analyse."

Wenn die Hauptgruppe, der eine unbekannte Substanz anzugehören scheint, nach *Kamm* mit Hilfe von Löslichkeitsversuchen oder nach *Mulliken-Huntress* mittels der „Ordnungsproben" bestimmt worden ist, müssen Reaktionen ausgeführt werden, welche die Gegenwart von Carboxyl-, Aldehyd-, Ketongruppen usw. erkennen lassen. Die folgenden „Klassifikationsproben" eignen sich für Verbindungen, welche die Elemente C, H und O enthalten: Die Fuchsinprobe für Aldehyde und die $FeCl_3$-Probe für Phenole werden auf der Porzellantüpfelplatte ausgeführt; für die letztere Probe wird das Reagens nach *Mulliken-Huntress* bereitet. Das Verfahren von Professor *Huntress* für die Anstellung der *Molisch*-Probe für Kohlehydrate wird dem Arbeiten in der Kapillare angepaßt; die schließliche Behandlung mit Ammoniak wird auf der Tüpfelplatte ausgeführt. Die Titration von Säuren wird mit 5 mg Material (in 2 ml Wasser gelöst) in einem Mikrobecher durchgeführt. Zum Zwecke des Rührens und der Abhaltung des atmosphärischen Kohlendioxydes wird CO_2-freie Luft durch die titrierte Lösung geleitet. Die Verseifung von Estern wird nach dem Verfahren von *Redeman* und *Lucas* in einem Mikrokölbchen, das durch Aufblasen einer Kugel von 7 mm Durchmesser am Ende eines Glasrohres von 5 mm Weite erhalten wird, ausgeführt. Das beschickte Kölbchen wird horizontal in einen Aluminiumheizblock eingelegt. Das beim Erhitzen erhaltene Kondensat, das in der Form eines Ringes auftreten kann oder aus einer größeren Zahl einzelner Tröpfchen bestehen mag, wird in einer Kapillarpipette gesammelt und mit CaO getrocknet, worauf die Bestimmung des Siedepunktes nach dem Verfahren von *F. Emich* erfolgt. Es versteht sich, daß Lactone und Anhydride bei dieser Behandlung kein Destillat geben, doch kann die gebildete Säure im Rückstande gefunden werden. Die Phenylhydrazinprobe für Ketone wird in der Kapillare ausgeführt. Zur Unterscheidung von Äthern werden Alkohole nach gründlichem Trocknen unter der Lupe mit Natrium in Berührung gebracht und an der Gasentwicklung erkannt. Das Natrium wird im geschmolzenen Zustande in Glaskapillaren eingeführt und darin erstarren gelassen. Um eine frische Metalloberfläche zu erhalten, wird vor Anstellung des Versuches ein Stück der zu verwendenden Kapillare abgeschnitten.

Francis W. Power, Fordham University, New York, N. Y.: „Der Einfluß von Temperaturänderungen auf Wägungen mit der mikrochemischen Waage."

Die Dimensionen des Balkens der mikrochemischen Waage von Kuhlmann wurden teils mittels des Schraubenmikrometers und teils durch planimetrische Ausmessung eines Lichtbildes des Balkens bestimmt. Auf Grund der erhaltenen Zahlen wurde der Effekt einseitiger Erwärmung berechnet (vgl. *Jäger* und *Dykstra*) und gefunden, daß eine hervorgerufene Verschiedenheit der Armlängen von 56 Å eine Änderung von 1 γ in der Gewichtsanzeige zur Folge haben soll. Ein Temperaturgefälle von 0,01° C von einem Ende des

Balkens zum anderen sollte die genannten Änderungen bewirken. — Temperaturschwankungen im Waagzimmer müssen die Wägungen beeinflussen, wenn Tara und Objekt von verschiedener Dichte sind. Die folgenden Zahlen wurden für die Wägung der mit Bleischrot austarierten *Pregl*schen Absorptionsapparate gefunden:

Tabelle.

Objekt	γ Gewichtsänderung für je 1° C. (Anstieg)		
	berechnet	gefunden	korrigiert
Anhydronerohr ..	+ 6	+20	+ 6
Ascariterohr	+11	+25	+12

Die Differenz zwischen Rechnung und Experiment erklärt sich durch das „Atmen" der Absorptionsapparate, das durch kleine Temperaturfluktuationen, die sich kaum vermeiden lassen, hervorgerufen wird. Es zeigte sich, daß das Gewicht der Absorptionsapparate beim Stehen auch dann zunahm, wenn die Temperatur des Waagzimmers konstant erhalten wurde. Die gefundenen Werte für die Gewichtszunahme pro Grad Temperaturanstieg wurden für die Gewichtszunahme durch „Atmen" beim Stehen im temperaturkonstanten Raume korrigiert. Die korrigierten Werte sind in der letzten Kolonne angegeben. Die Verwendung von Glastaren wird empfohlen.

A. A. Benedetti-Pichler, New York University, New York, N. Y.: „Für Lehre und Praxis gravimetrischer Mikromethoden geeignete Waagen."

Der Mangel mikrochemischer Waagen hindert in manchen Unterrichtsstätten die Einführung von Kursen in quantitativer Mikroanalyse. Es ist aber häufig möglich, Analysenwaagen an Stelle der mikrochemischen Waagen zu verwenden, da richtig behandelte Analysenwaagen oft eine mehr denn ausreichende Präzision besitzen. Einfache Analysenwaagen amerikanischer Erzeugung gaben nach dreijähriger Verwendung in Schülerübungen eine Durchschnittsabweichung von 5 bis 12 γ für die einzelne Wägung. Selbst Waagen, bei denen diese Zahl 0,025 bis 0,05 mg beträgt, können zur Verwendung gelangen, wenn man gewillt ist, die Einwaage auf 10 bis 25 mg zu erhöhen und geeignete Bestimmungen auszuwählen. Das Gewicht der Einwaage E errechnet sich aus den folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} &\text{Wenn } P > 100\,f : E \geq 300\,\omega, \\ &\text{wenn } P \doteq 100\,f : E \geq 400\,\omega, \\ &\text{wenn } P < 100\,f : E \geq 300\,\omega\,\frac{100\,f}{P}, \end{aligned}$$

worin P der Prozentgehalt der Probe an zu bestimmendem Stoff ist, f den (z. B. in *F. W. Küster*s Rechentafeln angegebenen) stöchiometrischen Faktor der Wägeform darstellt und ω den Durchschnittsfehler einer einzelnen Wägung vertritt. Bei der Bestimmung des Durchschnittsfehlers der Wägung müssen die Bedingungen des praktischen Gebrauches der Waage möglichst genau nachgeahmt werden [Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. 8, 374 (1936)]. Die dritte Gleichung für E kann auch dann zur Verwendung gelangen, wenn eine Lösung für die Analyse abgemessen werden soll; falls ω in Milligrammen eingesetzt wird, errechnet sich das Volumen von E in Kubikmillimetern. In der Ableitung der obigen Gleichungen wurde angenommen, daß eine

relative Maximalabweichung der Resultate von $20^0/_{00}$ vom Sollwerte erlaubt ist. Falls $\omega \leq \pm$ 0,01 mg, wird es sich empfehlen, der Temperaturkonstanz des Waagraumes entsprechende Aufmerksamkeit zu widmen.

Wm. G. Batt und *H. K. Alber*, Biochemical Research Foundation of the Franklin Institute, Philadelphia, Pa.; wegen Abwesenheit der Autoren gelesen von *Alsoph H. Corwin*: „Eine Untersuchung der Methoden der Mikroextraktion."

Die Mikroextraktionsapparate von *Blount*, *Browning*, *Gettens*, *Gorbach*, *Hetterich*, *Slotta*, *Titus* und *Meloche* sowie *Wasicky* wurden einer systematischen Untersuchung unterzogen. Nur ein einziger der untersuchten Apparate gestattete die Wiedergewinnung des Extraktionsrückstandes mit der in der quantitativen Mikroanalyse üblichen Präzision. Die Faktoren, wie Art der Mischung, Verhältnis der Massen von löslichem und unlöslichem Material, Lösungsmittel, Teilchengröße usw., wurden besprochen. Die Bedeutung der Verfügbarkeit entsprechender kritischer Information ist von Wichtigkeit für die qualitative organische Analyse, die Analyse von pharmazeutischen Präparaten und von Nahrungsmitteln sowie auch für die Durchführung präparativer Arbeiten in einem kleinen Maßstab.

E. B. Ashcraft, Westinghouse Electric and Manufacturing Co., East Pittsburgh, Pennsylvania: „Das Laboratorium für spezielle analytische Aufgaben der Westinghouse Research Laboratories."

Das im Titel erwähnte Laboratorium wurde für die Bearbeitung von Problemen, die mit den klassischen Methoden nicht gelöst werden können, begründet. Die zur Verwendung gelangenden Arbeitsmethoden umfassen Mikrochemie, Mikroskopie, Spektroskopie und Röntgenspektroskopie. Hervorzuheben an Neuerungen in der Laboratoriumsausrüstung sind u. a. die elektrostatische Reinigungsvorrichtung für die in das Laboratorium eintretende Luft, die unter dem Namen „Precipitron" erhältlich ist, und eine neue Art der vibrationsfreien Aufstellung der Mikrowaagen, bei der eine schwere Eisenplatte, auf der die Waage ruht, durch Stahlfedern getragen wird, die voneinander durch Kautschukprismen isoliert sind. Die Einrichtung ist so getroffen, daß Vibrationsstöße an den Kautschukprismen wesentlich Scherwirkung und nicht Kompression verursachen. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß Scherkräfte von Kautschuk vollständiger aufgenommen und vernichtet werden als Kompressionsstöße.

A. A. Benedetti-Pichler, New York University, New York, N. Y.: „Aufschlußverfahren in der anorganischen qualitativen Mikroanalyse."

Charles van Brunt verdampft die Aufschlämmung eines unlöslichen Rückstandes auf einem elektrisch erhitzten, 1,5 mm breiten Band aus Platinfolie und schneidet die kleine, den Rückstand enthaltende Fläche schließlich mit der Schere aus. Das Aufschlußreagens schmelzt man in der Schleife eines Platindrahtes zu einer Perle und berührt das Stückchen Platinfolie, das den unlöslichen Rückstand trägt, mit der heißen Perle. Die Folie bleibt an der Perle kleben und der Schmelzversuch wird mit Hilfe der Bunsenflamme zu Ende geführt. Es wird nun vorgeschlagen, die Perlen des Aufschlußmaterials auf einem geraden Platindraht zu erzeugen und die Aufschlämmung des zu behandelnden Stoffes mit Hilfe einer Kapillare in kleinen Portionen direkt auf die Perle aufzubringen und dort zu verdampfen. Im Falle von

Carbonatperlen ist es auch möglich, das auf einem Platinblech befindliche pulverige Material durch Abstreifen mit der geschmolzenen Perle fast quantitativ zu sammeln. Pyrosulfatperlen werden erhalten, indem man eine Paste aus K_2SO_4 und konz. H_2SO_4 herstellt, von der leicht die zur Bildung der Perle nötigen Mengen mit einem geraden Platindraht von 0,5 mm Durchmesser aufgenommen werden können. Das Untersuchungsmaterial wird in der Form einer Aufschlämmung in konz. H_2SO_4 auf die Perle aufgetragen. Das Erhitzen des Drahtes wird in einem Abstande von etwa 2 bis 3 cm von der Perle begonnen und kann durch langsame Annäherung der Perle an die Flamme in wünschenswerter Weise reguliert werden. Zur Ausführung von Peroxydschmelzen dient ein Nickeldraht von 0,5 mm Stärke. Festes NaOH wird durch Erwärmen auf einem Nickelblech geschmolzen. Die erhaltene Schmelze wird vom Draht leicht aufgenommen und die zu behandelnde Probe wird als wäßrige Aufschlämmung auf die gebildete NaOH-Perle aufgetragen. Das Wasser wird verdampft und die Perle erkalten gelassen. Nach kurzer Zeit ist die Oberfläche der Perle genügend feucht geworden und auf einem Objektträger ausgebreitetes Na_2O_2-Pulver bleibt bei Berührung an der Perle haften. Zum Aufschluß mit HF und H_2SO_4 wird die Aufschlämmung des Untersuchungsmaterials am Ende eines Platindrahtes, der entweder zu einer Kugel von 2 mm Durchmesser geschmolzen oder in eine flache Schleife umgebogen worden ist, verdampft. HF wird mittels eines Glasstabes, der mit Picein überzogen ist, zugesetzt. Das Erhitzen des Drahtes erfolgt mittels einer Mikroflamme in einem Abstande von 2 bis 3 cm vom Ende des Drahtes. Die Zweckmäßigkeit der vorgeschlagenen Arbeitsmethoden wird am Beispiel der Analyse der Glasuren von orientalischen Töpferarbeiten besprochen.

L. T. Hallett und *J. W. Kuipers*, Eastman Kodak Company, Rochester, N. Y.; vorgetragen von *L. T. Hallett*: „Rhodizonsäure als Indikator für die Mikrotitration von Schwefel nach Verbrennung der organischen Substanz."

Die bereits beschriebene Modifikation [Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 111 (1938)] des *Pregl*schen Perlenrohres wurde durch Anbringung einer birnenförmigen Erweiterung knapp am oberen Ende der Spirale, die Nebelbildung und Verlust von SO_3 verhindern hilft, für die Bestimmung des Schwefels geeignet gemacht. Nach Verbrennung der organischen Substanz, die 0,5 bis 1,5 mg Schwefel enthalten soll, wird das Absorptionsrohr mit 30 ml destilliertem Wasser ausgespült. Nach Zusatz von Methylorange wird die erhaltene Lösung mit 1 n-Salzsäure genau neutralisiert und dann mit 0,1 ml weiterer 1 n-Salzsäure und 1 ml Bromwasser versetzt und auf dem Wasserbade auf 20 ml eingeengt. Die Lösung wird nun mittels Phenolphthalein auf ein p_H von etwa 8 eingestellt, mit 25 ml 95%igem Äthylalkohol versetzt, auf 15° C abgekühlt und nach Zusatz von Rhodizonsäure mit $^1/_{100}$ n-$BaCl_2$ titriert. Zur Erzielung der Umschlagsfarbe ist ein Überschuß von 0,2 ml der $BaCl_2$-Lösung erforderlich. Die Endpunktsfarbe wird durch Vergleich mit einem No. 21 Wratten-Filter eingestellt. Der Vortragende demonstrierte den Farbwechsel während der Titration mit Hilfe von photographisch hergestellten farbigen Laternbildern.

H. K. Alber und *Wm. G. Batt*, Biochemical Research Foundation of the Franklin Institute, Philadelphia; in Abwesenheit der Autoren gelesen von *I. B. Johns*: „Bestimmung des spezifischen Gewichtes kleiner Stoffmengen."

Die *Pregl*sche Präzisionswägepipette wurde durch Anbringung von Schliffkappen an beiden Enden der Pipette bei gleichzeitiger Auswahl der günstigsten Ausmaße verbessert. Die Pipette ist für die Ermittlung der Dichte mit Dezigrammengen bestimmt und kann, da Gewichtsänderungen während der Wägung durch Anbringung der Kappen vermieden sind, auf einer empfindlichen analytischen Waage auf 0,01 g genau gewogen werden. — Für das Arbeiten mit Zentigrammengen dient eine dickwandige Kapillarpipette, die graduiert und mit Schliffkappen versehen ist und auf der mikrochemischen Waage gewogen werden kann. — Beide Pipetten geben Resultate, deren Genauigkeit mit derjenigen, die mit einem 5 ml-Pyknometer erhalten wird, verglichen werden kann. Für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Substanzen dient eine Modifikation des Verfahrens von *Retgers*. Die beschriebenen Pipetten dienen hierbei zur Bestimmung der Dichte der verwendeten Suspensionsflüssigkeit.

S. A. Shrader und *J. E. Ritzer*, Dow Chemical Company, Midland, Michigan: „Mikrodestillationsapparat mit auswechselbarer Vorlage für Destillation unter vermindertem Druck."

Der Destillationskolben von *B. L. Clarke* und *H. W. Hermance* [Mikrochemie 18, 289 (1935)] ist mit einer Vorlage verbunden, in der 9 bis 15 einseitig geschlossene Glasröhrchen durch Drehen eines Glasstopfens gegeneinander vertauscht werden können. Das Destillat fließt entlang eines Glasfadens, der an das Ende des Kondenserrohres angesetzt ist, in das jeweilige Mikroproberöhrchen. Etwa 0,3 bis 2 ml Material werden benötigt. Die Reinigung des Apparates ist einfach.

Frank Schneider und *D. Gardner Foulke*; vorgetragen von *F. Schneider*, Trinity College, Hartford, Connecticut: „Gruppenreaktionen für organische Verbindungen in einem Mikromaßstab."

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Proben, die von *Kamm* unter dem Namen Klassifikationsreaktionen zusammengefaßt werden und von *Mulliken* und *Huntress* als „sectional", „subsectional" oder „numbered" bezeichnet werden. Trotzdem sie häufig nicht spezifisch für ein bestimmtes Radikal sind, können sie doch als Hinweise auf die mögliche Zusammensetzung der untersuchten Substanz ausgewertet werden. Die Probe von *Fehling*, die Bildung von Osazonen, die Acetylchlorid- und die Zinkchloridprobe auf Alkohole und die Phthalsäureanhydridprobe auf Phenole können in Kapillaren ausgeführt werden. Zur Prüfung auf Phenol wird der Probetropfen auf einem Objektträger Bromdämpfen ausgesetzt. Eine Erwärmung der Mischung bei Behandlung der Probelösung mit $NaHSO_3$ auf dem Objektträger ist durch Berührung der Unterseite des Objektträgers leicht festzustellen.

Ralph H. Müller und *J. F. Petras*, New York University, New York, N. Y.; vorgetragen von *R. H. Müller*: „Eine Schnellmethode für die Bestimmung von Spuren mit Hilfe der Quecksilbertropfelektrode."

Ein einfaches Potentiometer und ein empfindliches Galvanometer wurden für die Ermittlung der Stromstärke-Potential-Kurven nach *Heyrovský* benützt. Die ausgesprochene Symmetrie dieser Kurven zusammen mit der bekannten Unabhängigkeit des Halbwellenpotentials von der Konzentration des Ions wies auf die Möglichkeit einer weitaus vereinfachten Methode für die Bestimmung der Konzentration von Ionen hin. Das experimentelle Halbwellenpotential eines Ions errechnet sich als die Summe: theoretisches Halbwellenpotential plus Korrektion für das Anodenpotential. Es werden

dann die Spannungen: errechnetes Potential — 0,1 Volt und errechnetes Potential + 0,1 Volt angelegt und die entsprechenden Stromstärken gemessen. Die Differenz der beiden Stromstärken ist über ein großes Gebiet eine lineare Funktion der Konzentration des Ions. Andere Ionen können im 10000fachen Überschuß zugegeben sein, vorausgesetzt, daß die Abscheidungspotentiale dieser Begleitionen von jenem des zu bestimmenden Ions genügend verschieden sind. Versuche wurden mit Blei, Cadmium, Zink und Mischungen dieser Ionen ausgeführt. Selbst 10^{-5} molare Lösungen gaben zufriedenstellende Resultate.

L. T. Hallett, Eastman Kodak Company, Rochester, N. Y.: „Vorläufiger Bericht des Ausschusses für die Standardisierung mikrochemischer Apparate."

Der vom Vorsitzenden der *Division of Microchemistry* ernannte Ausschuß beschäftigt sich mit der Festlegung der Ausmaße der Apparate. Es ist zu erwarten, daß damit sowohl dem Erzeuger als auch den Benützern der Apparate gedient ist, daß der Anfänger auf dem Gebiete der Mikroanalyse leichter in der Lage ist, Mißerfolge zu vermeiden, und daß ferner die Einführung mikrochemischer Methoden in das Gebiet konventioneller Prüfungsverfahren erleichtert wird. Der vorläufige Bericht beschäftigt sich ausschließlich mit den Apparaten für die Mikrobestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Die Vorschläge berücksichtigen nicht nur die Eignung für den allgemeinen Gebrauch, sondern auch Einfachheit, Leistungsfähigkeit, Erstehungskosten und Dauerhaftigkeit. Der Ausschuß wurde durch Ratschläge von den Mikroanalytikern aus New York und Umgebung unterstützt.

Die Geschäftsversammlung der *Division of Microchemistry* wurde nach Beendigung der Vorträge unter Vorsitz von Dr. *W. R. Kirner* abgehalten. Secretary-Treasurer Dr. *L. T. Hallett* berichtete über die günstige finanzielle Lage der *Division*. Als Obmänner für das folgende Jahr wurden vom Wahlkomitee die Herren Dr. *L. T. Hallett* (Eastman Kodak Co.), als Chairman, Dr. *C. W. Mason* (Cornell University, Ithaca) als Vice-Chairman und Dr. *G. L. Royer* (Calco Chemical Company, Bound Brook, N. J.) als Secretary-Treasurer vorgeschlagen. Der Vorschlag wurde einstimmig angenommen. Es wurde ferner beschlossen, dem Präsidenten *F. C. Whitmore* und den Funktionären der *American Chemical Society* für ihre verständnisvolle Haltung und ihr Entgegenkommen den Dank der *Division of Microchemistry* auszusprechen. Die erste Geschäftsversammlung der neuen *Division* endete mit einer Sympathiekundgebung für die Vorstände Dr. *Walter A. Kirner* und Dr. *L. T. Hallett*.

Das gemeinsame Mittagessen der *Division of Microchemistry* fand ebenso wie die Sitzung unter zahlreicher Beteiligung statt. Chairman Dr. *Kirner* wies in einer Ansprache auf die Bedeutung der Gründung der *Division* hin. Auf die Wichtigkeit der Zusammenarbeit der *Division* mit den Publikationsorganen der *American Chemical Society* wurde von Dr. *D. H. Killeffer*, Associate Editor von „Industrial and Engineering Chemistry" hingewiesen. Dr. *Eugene W. Schoeffel* vom Chemischen Laboratorium der *American Medical Association* wies auf die Verdienste verschiedener Anwesender um die Gründung der *Division of Microchemistry* und die Förderung der Mikrochemie in den Vereinigten Staaten hin und wendete sich u. a. an den Vorsitzenden Dr. *W. R. Kirner*, an Pater *Francis W. Power* von Fordham University, Dr. *Frank Schneider* von Trinity College und *H. W. Hermance* von den Bell Telephone Laboratories, welch letzteren er als die „hands of microchemistry" bezeichnete.

Die *Division of Physical and Inorganic Chemistry* veranstaltete ein Symposium über die neuesten Fortschritte der für die Spurensuche geeigneten Methoden, das vom Vorsitzenden Dr. *V. R. Damerell* mit einigen einleitenden Bemerkungen eröffnet wurde. Es sprachen *J. S. Owens* über spektroskopische Methoden, *M. G. Mellon* über den gegenwärtigen Stand der Kolorimetrie, *C. E. White* über die Fluorescenzanalyse anorganischer Stoffe, *H. J. Wichmann* über Dithizon in der Isolierung und Bestimmung von Metallspuren, *S. E. Q. Ashley* über spektrophotometrische Verfahren und *G. G. Pierson* über die Verwendung von Mercurochlorid für die Trennung, Auffindung und Schätzung leicht reduzierbarer Elemente, nämlich der Edelmetalle, Arsen und Selen. Zusammenfassend könnte gesagt werden, daß die klassischen chemischen Methoden für die Bestimmung der Hauptbestandteile am besten geeignet erscheinen, während sich die spektroskopischen Methoden vorzüglich für die Bestimmung von Spuren und die polarographischen Methoden für die Auffindung und Bestimmung sehr geringer Spuren eignen. In bezug auf die Anschaffungskosten der erforderlichen Apparate ist den kolorimetrischen Methoden gegenüber den spektrographischen der Vorzug zu geben. Die spektrophotometrischen Methoden sind den kolorimetrischen an Genauigkeit überlegen, doch sind natürlich die notwendigen Behelfe kostspieliger. Die Empfindlichkeit und Genauigkeit der spektroskopischen Methoden wurden in den letzten Jahren durch die Einführung verbesserter Erregungsverfahren erhöht. Es werden empfohlen: Für die Untersuchung anorganischer Präparate der Hochspannungs-Wechselstrombogen, für metallurgische Produkte der Gleichstrombogen, für geochemische Proben die Kathodenschicht des Gleichstrombogens und für organische Präparate und biologische Materialien entweder der kondensierte Gleichstromfunke oder der Hochspannungs-Wechselstrombogen. Die Hauptvorteile spektrophotometrischer Methoden liegen im Entfall der Vergleichslösungen der Kolorimetrie, in der direkten Kalibrierung des verwendeten Instrumentes mittels einiger einfacher Messungen, in der Möglichkeit, eine unabhängige Bestimmung der verschiedenen Bestandteile einer Lösung mehrerer gefärbter Substanzen durchführen zu können, in der Genauigkeit, mit der die Fehler einer Bestimmungsmethode ermittelt werden können, und in der Anwendbarkeit von Wellenlängen, die außerhalb des sichtbaren Bereiches liegen. Die auf die Benützung von Dithizon und Mercurochlorid aufgebauten chemischen Methoden bestechen durch ihre Einfachheit und den geringen Kostenaufwand.

A. A. Benedetti-Pichler - New York.

Microchemical Society of the United States and Canada

With the official establishment of the *Division of Microchemistry* of the *American Chemical Society*[1] (superseding the former unofficial *Microchemical Section*) the need for a national organization such as the *Microchemical Society of the United States and Canada* no longer exists. The latter society has resolved itself into a number of local organizations located in Boston, New York, San Francisco, Washington, D. C., etc. In accordance with the change of conditions, this journal will in future omit from its title page the reference „Offizielles Organ der Microchemical Society (USA. and Canada)". It is hoped that the local organizations which follow in the footsteps of the *Microchemical Society* may prosper for the benefit of the science.

[1] See page 387 of this volume.

Buchbesprechungen.[1]

Erich Einecke: **Das Gallium.** Ein kritische Würdigung der Erkenntnisse mit experimentellen Beiträgen. Mit 17 Abb. im Text, 155 S. Leipzig: Leopold Voß. 1937. RM 12,—.[2]

Das vor etwa sieben Jahrzehnten entdeckte Gallium galt lange Zeit für eines der seltensten und schwerst zugänglichen Elemente. Für seine wesentliche Erforschung mußten geringe Mengen genügen, die aus den kaum einige Tausendstel Prozente Gallium enthaltenden Zinkblenden mühsam erschlossen wurden. Erst die nähere Erkenntnis des Germanits der Tsumeb-Mine mit einem Galliumgehalt bis zu 0,75% (1922) ermöglichte eine Gewinnung größeren Stiles; die Präparate blieben aber sehr kostspielig. Doch die technische Gewinnung des Metalls nach dem Verfahren von *W. Feit* aus dem Mansfelder Kupferschiefer durch die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall (ab 1932) änderte trotz des geringen Galliumgehaltes des Schiefers — meist $< 0{,}1\%$ — die Sachlage vollständig: ein Gramm des seltenen Elements ist nunmehr um etwa RM 10,— erhältlich. Damit ist Gallium der wissenschaftlichen Forschung leicht zugänglich gemacht und seine größere technische Verwertung in den Bereich der Möglichkeit gerückt: die Zahl der an diesem Metall interessierten Forscher ist stark gestiegen, die Einzelveröffentlichungen haben beträchtlich zugenommen.

Somit ist das Erscheinen der Monographie von *Einecke* lebhaft zu begrüßen. Der Verfasser hat sich der mühsamen Arbeit unterzogen, ein Werk in klarer zusammenfassender Form unter Berücksichtigung der gesamten Galliumliteratur zu schaffen. Die Angaben sind, soweit sie vom Referenten überprüft werden konnten, vollständig und verläßlich. Zahlreiche kritische Erwägungen und die Anführung eigener Forschungsergebnisse, die bisher an keiner anderen Stelle veröffentlicht worden sind, gestalten das Buch besonders anregend. — Das reiche Material ist in vierzehn Hauptkapitel geteilt, in denen unter anderem die Entdeckungsgeschichte, die Gewinnung sowie die physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften des Metalls, seiner Legierungen und Verbindungen, ihre technische Verwendung und Anwendungsmöglichkeit in der Medizin und in der Zahnpraxis übersichtlich behandelt werden. Hierbei erleichtern siebzehn graphische Darstellungen, die besonders dem physikalisch-chemischen Teil beigegeben sind, die rasche Orientierung. Den interessanten, erst kürzlich hergestellten metallorganischen Verbindungen ist gleichfalls ein größeres Kapitel gewidmet. Raum- und

[1] Da die „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta" vornehmlich zur Veröffentlichung von Originalarbeiten bestimmt und auch für diese eine knappe Darstellung erforderlich ist, um eine möglichst schnelle Publikation zu gewährleisten, können nur solche Bücher besprochen werden, deren Inhalt für die Mikrochemie von Interesse ist.

[2] Vgl. die Besprechung dieses Werkes in: Mikrochim. Acta **2**, 364 (1937).

Kristallchemie finden entsprechende Würdigung. Die katalytischen Wirkungen des Galliums äußern sich unter anderem in der Halogenübertragung auf organische Verbindungen, im heterogenen System nach vorläufigen Versuchen z. B. in der Oxydation von SO_2 zu SO_3 am Ga_2O_3-Kontakt. Galliumtrichlorid fördert in der *Friedel-Crafts*chen Synthese die Bildung von Ketonen und Kohlenwasserstoffen weit mehr als das Chlorid des Aluminiums. — Trotz Vorliegen eines reichen Versuchsmaterials winkt dem Galliumforscher, wie der Verfasser hervorhebt, auf rein wissenschaftlichem, wie auf technisch-angewandtem Gebiet und gewiß auch in der Mikroanalyse, die für dieses immerhin seltene Element besonderen Wert hat, die reizvolle Erschließung von teilweise vollkommen unberührtem Neuland. — Neben dem kürzlich erschienenen Galliumband der 8. Auflage des *Gmelin*schen Handbuches wird die Monographie *Eineckes* für jedes Institut, in welchem über Gallium gearbeitet wird, aber auch für den selbständigen Einzelforscher, der dieses Element studiert, unentbehrlich sein. *F. Hölzl*-Graz.

F. Feigl: **Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen.** 3. Aufl. Mit 27 Abb. und 43 Tab. XII und 554 S. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938. RM 30,—.[1]

Das Erscheinen der dritten Auflage von *Feigls* Buch knapp drei Jahre nach der zweiten Auflage beweist zur Genüge das außerordentliche Interesse, welches der Tüpfelanalyse mit vollem Recht in weitesten Kreisen der Analytiker entgegengebracht wird. Die Kenntnis ihrer Arbeitsmethoden gehört heute bereits zum unentbehrlichen Rüstzeug jedes fortschrittlichen Analytikers. Die bewährte Grundeinteilung des Buches wurde beibehalten, die einschlägige Literatur erscheint bis 1937 berücksichtigt. Sehr zu begrüßen ist es, daß der Umfang des Buches trotz der vorgenommenen Ergänzungen keine allzugroße Zunahme erfahren hat. Der vom Verfasser eingeschlagene Weg, weniger wichtige Nachweismethoden in stark gekürzter Form und in Petitdruck zu bringen bzw. sich mit Literaturhinweisen zu begnügen, sollte bei der nächsten Auflage in noch weit stärkerem Umfange Anwendung finden. Denn *Feigls* Buch gehört in die Handbibliothek jedes Analytikers und darf daher einen gewissen Umfang, der heute bereits erreicht ist, nicht überschreiten. Als vorbildlich ist der theoretische Teil des Buches anzusprechen. Es gibt keine Frage in der Theorie der Tüpfelanalyse, die hier nicht ihre Beantwortung bzw. die nach dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens wahrscheinlichste Deutung fände. Wer Tüpfelanalyse praktisch betreiben will, findet im internationalen Schrifttum kein besseres und ausführlicheres Buch als dieses. Eine Reihe sinnstörender Druckfehler wurde in der neuen Auflage richtiggestellt. Dem Verlag gebührt für die in jeder Hinsicht hervorragende Ausstattung des Buches Anerkennung.
H. Fritz-Wien.

Gmelins **Handbuch der anorganischen Chemie.** 8. Auflage. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Systemnummer 22: Kalium, Lieferung 5. Systemnummer 25: Cäsium, Lieferung 1. Systemnummer 63: Ruthenium. Berlin: Verlag Chemie. 1938.

Die vorliegenden drei Lieferungen, bei denen das Schrifttum bis Ende 1937 berücksichtigt ist, zeigen wieder in gewohnter Weise die gründliche Bearbeitung des ausgedehnten Stoffes und die Raschheit, mit der die noch fehlenden

[1] Vgl. die Besprechung dieses Werkes in: Mikrochim. Acta **3**, 349 (1938).

Bände des Handbuches erscheinen. Vom *Kalium* sind enthalten die Hydroacetate, Oxalate, Tartrate, weiters die Verbindungen des Kaliums mit Silicium, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut. Dabei sind von technisch wichtigen Verbindungen die Eigenschaften von Kleesalz, Weinstein, Kaliumphosphat und Brechweinstein besonders genau angeführt. Vom *Cäsium* sind das Vorkommen, die Darstellung und die Eigenschaften des Metalls behandelt, wobei auf die Literaturzusammenstellung über die lichtelektrische Elektronenemission des Cäsiums im Hinblick auf seine Anwendung zu Photozellen nachdrücklich hingewiesen sei. Vom *Ruthenium* ist eine vollständige Monographie erschienen, der bald die Bearbeitung der weiteren Platinmetalle folgen wird. Das Vorkommen, die Darstellung, der Nachweis und die Bestimmung des Rutheniums sollen im Zusammenhang mit Platin erwähnt werden. Die Verbindungen des Rutheniums werden in sämtlichen acht Wertigkeitsstufen eingehendst behandelt. *W. Reif*-Wien.

E. Lehnartz: **Einführung in die chemische Physiologie.** 2. Aufl. Mit 70 Abb. IX und 434 S. Berlin: Julius Springer. 1938. RM 18,—; geb. RM 19,60.

Durch glücklich gewählte biologische Problemstellungen im Zusammenwirken mit physiologischen und chemischen Experimentaluntersuchungen, auf die die volle Schärfe und Exaktheit zeitgemäßer organisch-chemischer und physikalisch-chemischer Forschung angewandt wurde, haben einzelne Teilgebiete der Physiologie ebenso wie die organische Chemie in den letzten Jahren wunderbare Fortschritte erzielt. Sie ließen eine solche solide Zusammenarbeit auf breiterer Basis äußerst wünschenswert erscheinen, doch wird dieselbe vielfach dadurch erschwert, daß gerade dem gediegenen Chemiker oder Physiologen die nötige Kenntnis des Nachbargebietes ermangelt. Leider fehlen auch heute noch im Unterricht vielfach die Möglichkeiten, diesen Zustand in der heranwachsenden Studentengeneration zu verbessern. Diese Umstände zeigen uns, wie notwendig für die fortschrittliche Entwicklung von organischer Chemie *und* Physiologie Bücher in der Art des vorliegenden sind. Daß diese Behauptung tatsächlich zutrifft, zeigt sich am besten darin, daß die erste Auflage nach kaum einem Jahre vergriffen war.

Der Erfolg ist aber nicht bloß dem offenkundigen Bedürfnisse nach einem derartigen Werke zu danken. Bei Durchsicht der neuen Auflage finden wir einerseits alle inzwischen neugewonnenen, wesentlichen Erkenntnisse an richtiger Stelle und wohlverarbeitet eingefügt, anderseits bewundern wir auch an ihr wieder die übersichtliche Form und ungemein fesselnde Darstellung, in der uns der zusammenfassende Überblick, die wohlfundierten chemischen Erkenntnisse und die zeitgemäßen Probleme jedes behandelten Teilgebietes gebracht werden.

Die zusammenfassenden Darlegungen physiologischer Art sind von größter Klarheit; alle physiologisch interessanten Stoffe werden, soweit ihre chemische Konstitution mit Sicherheit geklärt ist, in übersichtlichen Formelbildern wiedergegeben, die in Bezug auf drucktechnische Anordnung als mustergültig erwähnt werden sollen.

Gerade diese Übersichtlichkeit und Knappheit machen das Buch über seinen schon angedeuteten Hauptzweck hinaus für jeden Chemiker zu einem schätzenswerten Behelf rascher Orientierung in physiologischen Fragen. Es war offenbar nicht Zweck der Darstellung — und dies muß im Hinblick auf die eben geschilderten Vorzüge richtig verstanden werden —, auch konstitutions-chemische Ableitungen der Formeln zu geben oder die rein

chemische Forschungsarbeit zu schildern, die zu ihrer Begründung notwendig war.

Ohne daß es in aufdringlicher Form hervorgehoben würde, kommt dem aufmerksamen Leser dieses Buches, das im besten Sinne der eingangs besprochenen glücklichen Zusammenarbeit zwischen chemischer und physiologischer Forschung gewidmet ist, fast in jedem einzelnen Kapitel zum Bewußtsein, welche grundlegende Bedeutung das exakte Arbeiten mit kleinen und kleinsten Substanzmengen, die präparative und analytische Mikrochemie, für die erzielten Fortschritte hatte und in ähnlichen Fällen weiter haben wird.

Jedem organischen Chemiker, der sich nicht anderwärts schon diese Kenntnisse verschafft hat, wäre es zu wünschen, daß er die Zeit finden möge, jenen das Gesichtsfeld so ungemein erweiternden Blick zu tun, den das Buch vermittelt; ganz besonders aber bleibt zu hoffen, daß es in einer Zeit, da schon im Mittelschulunterricht die gesamten Naturwissenschaften vom Standpunkte der Biologie zusammengefaßt werden sollen, unsere heranwachsende Generation junger Chemiker vor einer veralteten Einseitigkeit schützen helfen wird.

R. Dworzak-Wien.

Julius Meyer: **Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe.** 3. Aufl. Mit 39 Abb. u. 20 Tab. im Text. X u. 376 S. Leipzig: S. Hirzel 1938. RM 13,50.

Jeder, der *Meyers* Buch von früher her kennt, wird das Erscheinen der dritten Auflage mit aufrichtiger Freude begrüßen. Jahre hindurch war dieses ausgezeichnete Werk vergriffen, dessen Verfasser auf dem Gebiete des Gaskampfes und der chemischen Kampfstoffe während des Weltkrieges an höchst verantwortlicher Stelle Hervorragendes geleistet hat. Behandelt doch *Meyers* Buch ein Thema von höchster Aktualität in meisterhafter und dabei leichtverständlicher Weise. Der überragende Wert des Buches liegt aber unzweifelhaft darin, daß aus jeder Zeile die Kriegserfahrung des Verfassers spricht, die viele Veröffentlichungen, die das gleiche Thema behandeln, vermissen lassen. *Meyer*, der sich auch um den Aufbau des Luftschutzes verdient gemacht hat, versteht es, aus seiner reichen praktischen Erfahrung heraus den gegenwärtigen Stand der Technik und die zukünftigen Anwendungsmöglichkeiten des Gaskampfes so darzustellen, daß auch der Laie ein klares Bild von der Bedeutung dieses Kampfverfahrens gewinnt. Erfreulicherweise räumt der Verfasser mit den meist stark übertriebenen Greuelmärchen über die angebliche Unmenschlichkeit des chemischen Krieges gründlich auf, ohne jedoch die Gefährlichkeit desselben für ein in der Abwehr nicht genügend geschultes Volk zu unterschätzen. Die seit dem Kriege auf dem Gebiete des Gaskampfes gemachten Fortschritte werden kritisch gesichtet und ihre Verwendungsmöglichkeit beurteilt. *Meyers* Werk ist ein unentbehrliches Handbuch für jeden, dessen Aufgabe die Schulung des Volkes für einen totalen Krieg der Zukunft ist. Es kann nicht warm genug empfohlen werden und sollte größte Verbreitung finden.

H. Fritz-Wien.

Joseph B. Niederl und *Victor Niederl:* **Micromethods of Quantitative Organic Elementary Analysis.** XVI und 271 S. New York: John Wiley & Sons, Inc. (London: Chapman & Hall, Ltd.) 1938. Geb. $ 3,00.[1]

Dieses Buch, das erste seiner Art in englischer Sprache, ist das Resultat vieljähriger Erfahrungen, die von den Autoren in mikrochemischen Kursen

[1] Vgl. die Besprechung in: Mikrochemie **24**, 236 (1938).

und wissenschaftlicher Arbeit an der New York University gesammelt worden sind. Die Verfasser haben es unternommen, auf verhältnismäßig engem Raum fast alles, was mit der Mikroelementaranalyse im Zusammenhang steht, in einem Buch, das in erster Linie als Laboratoriumshandbuch für mikrochemische Kurse innerhalb des Studiumplanes der amerikanischen Universitäten und Colleges gedacht ist, zusammenzutragen, und zwar — dadurch unterscheidet sich dieses Buch von anderen gleicher Art — unter Berücksichtigung der gesamten Literatur bis in die jüngste Zeit. Ein solcher Versuch läuft natürlich nur allzu leicht Gefahr, Wesentliches mit Unwesentlichem, Brauchbares mit Unbrauchbarem zu verbinden. Dieser Gefahr ist das Buch nicht ganz entgangen, z. B. in den Abschnitten über Halogenbestimmung und Alkylimidbestimmung. Es hätte diesem vortrefflichen Buche zum Vorteil gereicht, wenn die Autoren in dieser Beziehung noch mehr Zensorengewalt ausgeübt hätten.

Abgesehen von diesen Schönheitsfehlern, die sich im übrigen leicht bei einer Neuauflage ausmerzen lassen, hat das Buch seine besonderen Vorzüge. Diese liegen einerseits darin, daß es an Hand der ausführlichen Beschreibungen selbst für den Anfänger einfach ist, sich in die oft schwierigen Methoden unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen einzuarbeiten, wobei ihm ein reiches Abbildungsmaterial weitgehend Hilfe bietet, und anderseits darin, daß der Beschreibung einer jeden Methode eine ausführliche kritische Stellungnahme folgt. Außerdem sind manche Abschnitte, wie z. B. Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung und Stickstoff-Bestimmung, ganz besonders gut herausgearbeitet. Auch Dinge wie Wägetechnik und das Präparieren einer Substanz zur Analyse haben weitgehendste Berücksichtigung gefunden.

Das Buch ist in 4 Hauptabschnitte gegliedert. 1. Allgemeines (Wägetechnik, Wägeausrüstung, Laboratoriumsausrüstung u. a.). 2. Die Methoden der organischen Elementaranalyse (Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, von Stickstoff sowohl nach *Dumas* als auch nach *Kjeldahl,* von Halogen, Schwefel, Phosphor, Arsen, Metallen, Rückständen). 3. Die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung (ebullioskopisch, kryoskopisch, vaporimetrisch, osmometrisch). 4. Die Methoden der Gruppenbestimmungen (Alkoxyl, Alkylimid, Acetyl, aktiver Wasserstoff). Außerdem enthält das Buch einen ausführlichen Anhang, in welchem allgemeine Dinge und Fingerzeige, Fragen der Einrichtung eines mikrochemischen Laboratoriums u. a. diskutiert werden. Ausführliche Berechnungstabellen und eine Logarithmentafel vervollständigen den Inhalt des Buches.

Das Buch wird sicherlich schnell seinen Weg in den Bücherbestand eines jeden Mikrochemikers oder eines an mikrochemischen Methoden interessierten Chemikers finden. Darüber hinaus kann es aber auch ganz besonders Studenten und technischen Assistenten empfohlen werden.

C. Tiedcke-New York.

Autorenverzeichnis.

Abrahamczik, E. Zur Bestimmung geringer Mengen von Schwermetallen in Wässern. S. 228.

Ajtai, M., s. *Szebellédy, L.* S. 258.

Alber, H. K. Hygroscopic substances in microanalysis. Part I. New techniques for drying and weighing solids. S. 47.

Alber, H. K. Hygroscopic substances in microanalysis. Part II. New techniques for drying and weighing liquids, applicable to micro preparative work. S. 167.

American Chemical Society. (Sitzungsbericht.) S. 387.

Canal, F. Besprechung wichtiger und schwerer zugänglicher mikrochemischer Literatur. S. 182.

Černák, V., s. *Dubský, J. V.* S. 124.

Crzellitzer, R., s. *Sabalitschka, Th.* S. 225.

Denigès, G. Emploi des solutions argentiques ammoniacales en analyse qualitative micro-cristalline. S. 1.

Diemair, W., H. Riffart und *E. Schmelck.* Über die Bestimmung der p-Oxybenzoesäure und ihrer Ester in Lebensmitteln. S. 247.

Dubský, J. V., V. Šindelář und *V. Černák.* Systematischer Ausbau der Atomgruppen in der analytischen Chemie. III. Reaktionen der silberaffinen Gruppe $=\overset{|}{C}—NH—\overset{|}{C}=$. S. 124.

Einecke, E. Das Gallium. (Besprechung.) S. 396.

Eitingon, Marja, s. *Niederl, J. B.* S. 143.

Feigl, F. Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. (Besprechung.) S. 397.

Fleury, P. À propos des mémoires de MM. *F. Rappaport, I. Reifer* et *H. Weinmann.* S. 263.

Forche, H.-E. Vereinfachung der polarographischen Methode durch Einführung des „Stufenquotienten". S. 217.

Frehden, O. und *K. Fürst.* Die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln (VI). Ein spezifischer Nachweis von Ameisensäure. S. 256.

Fürst, K., s. *Frehden, O.* S. 256.

Gheorghiu-Vieriu, M., s. *Ghimicescu, Gh.* S. 187.

Ghimicescu, Gh. und *M. Gheorghiu-Vieriu.* Microdosage de la tannine dans le vin. S. 187.

Ghimicescu, Gh. und *Gh. Kotcis.* Microdosage du manganèse dans le vin. S. 184.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Systemnummer 22: Kalium, Lfg. 5; Systemnummer 25: Cäsium, Lfg. 1; Systemnummer 63: Ruthenium. (Besprechung.) S. 397.

Hernler, F. und *R. Pfeningberger.* Elektroanalyse mit kleinen Substanzmengen. II. Mitteilung. Silberbestimmungen. S. 208.

Hernler, F. und *R. Pfeningberger.* Mikro-Halogenbestimmungen: Fluor und Chlor. (Sammelreferat.) S. 267.

Hoffmann, E. Bestimmung geringer Sauerstoffmengen in Argon bis 0,002 Volumsprozent. S. 82.

Hynes, W. A. und *L. K. Yanowski.* Studies on the application of salts of complex ions to the microscopic detection of anions. V. Nitropentamminocobaltic chloride (Xanthocobaltic chloride). S. 57.

Hynes, W. A., s. *Yanowski, L. K.* S. 61.
Kisser, J. und *L. W. Sekyra.* Der diagnostische Wert des mikroskopischen Aschenbildes der wichtigsten heimischen Hölzer. S. 157.
Kocsis, E. A. Nachweis von Eisen und Uran mittels Tüpfelreaktion. S. 13.
Kotcis, Gh., s. *Ghimicescu, Gh.* S. 184.
Krumholz, P. Notiz über einige neue Formen von Mikromeßgeräten. S. 242.
Krumholz, P. Eine neue Anordnung zur elektrometrischen Mikromaßanalyse. S. 244.
Langer, A. Acridinkomplexe in der Mikroanalyse. S. 71.
Lauersen, F. Neue Methoden zur Durchführung klinischer Intermediär-Stoffwechselstudien. S. 85.
Lehnartz, E. Einführung in die chemische Physiologie. (Besprechung.) S. 398.
Lindner, J. Zur Verwendung des Bleisuperoxyds in der Mikro-Elementaranalyse. S. 197.
Literaturübersicht, fortlaufende, über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes. S. 349.
Martini, A. Das 2,4-Dinitro-Alphanaphthol (Martiusgelb) als mikrochemisches Reagens auf die Kationen Tl(III) und Co(II). S. 9.
Meyer, J. Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe. (Besprechung.) S. 399.
Microchemical Section (American Chemical Society). (Sitzungsbericht.) S. 382.
Microchemical Society of the United States and Canada. (Notiz.) S. 395.
Mika, J. Über die zu elektrometrischen Mikrotitrationen geeigneten Büretten. I. Mitteilung. S. 109.
Niederl, J. B. und *V. Niederl.* Micromethods of Quantitative Organic Elementary Analysis. (Besprechung.) S. 399.
Niederl, J. B., V. Niederl und *Marja Eitingon.* Standard solutions in quantitative organic microanalysis. S. 143.
Niederl, V., s. *Niederl, J. B.* S. 143, 399.
Pfeningberger, R., s. *Hernler, F.* S. 208, 267.
Rappaport, F. Erwiderung auf die Bemerkungen von Herrn *P. Fleury.* S. 265.
Riffart, H., s. *Diemair, W.* S. 247.
Rosenthaler, L. Über die Zusammensetzung von Drogenaschen V. S. 5.
Sabalitschka, Th. und *R. Orzellitzer.* Sublimatmikrokonzentrationen und Stärkeabbau durch Speichelamylase. S. 225.
Schams, O. Über die mikrokolorimetrische Bestimmung des Aluminiums in Pflanzenaschen. S. 16.
Schmelck, E., s. *Diemair, W.* S. 247.
Sekyra, L. W., s. *Kisser, J.* S. 157.
Semerano, G. L'analisi polarografica delle leghe ultraleggere a base di magnesio. S. 192.
Šindelář, V., s. *Dubský, J. V.* S. 124.
Szebellédy, L. und *M. Ajtai.* Die Aktivierung der katalytischen Reaktionen des Vanadins mit Kaliumhydrotartrat. S. 258.
Teisinger, J. Mikropolarographische Bestimmung von Nitrobenzen im Blut. S. 151.
Tiedcke, C. Die Mikrochemie in den Vereinigten Staaten von Amerika. S. 65.
Yanowski, L. K. und *W. A. Hynes.* Studies on the application of salts of complex ions to the microscopic detection of anions. VI. Nitritopentamminocobaltic chloride (Isoxanthocobaltic chloride). S. 61.
Yanowski, L. K., s. *Hynes, W. A.* S. 57.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. *Friedrich Hecht*, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Aufnahmebedingungen für Veröffentlichungen in der Zeitschrift „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta".

Die Zeitschrift dient der Bekanntgabe neuer experimenteller Befunde auf dem Gesamtgebiet der Mikrochemie und solcher theoretischer Erkenntnisse, die für die reine und angewandte Mikrochemie von Bedeutung sind. Sie stellt sich die Aufgabe, schnell zu berichten und vom Leser unnötige Erörterungen und Angaben unwesentlicher Einzelheiten fernzuhalten. Mit Rücksicht auf den Umfang des behandelten Gebietes ist es daher erforderlich, die Arbeiten kurz und übersichtlich zu halten und sie so abzufassen, daß eine rasche Überleitung des Inhaltes in die Referatenblätter möglich ist. Zu diesem Zwecke sind folgende Punkte zu beachten:

1. Die Überschrift der Arbeiten hat zu enthalten: Titel der Arbeit, den Namen des Verfassers und die Angabe der Arbeitsstätte, aus der die Veröffentlichung stammt, mit Angabe des Namens des Institutsvorstandes (Einverständnis des Vorstandes zur Veröffentlichung wird vorausgesetzt).

2. Der Text soll nach folgender Gliederung abgefaßt werden: a) Der einleitende (allgemeine) Teil der Arbeit enthält die Problemstellung und nötigenfalls eine kurze Übersicht der etwa bisher gehandhabten Methoden. Hierbei sollen sich die Literaturangaben auf das zum Verständnis unbedingt Notwendige beschränken. — b) Im experimentellen Teil soll die Ausführung der Methoden in klarer Weise beschrieben werden. Wiederholungen sind zu vermeiden. Auf präzise Darstellung der Befunde ist zu achten. — c) Am Ende der Arbeit ist eine kurze, jedoch den wesentlichen Inhalt der Arbeit wiedergebende Zusammenfassung anzuführen. Übersetzungen werden von der Schriftleitung angefertigt. — d) Literaturzitate sind auf jeder Seite in Fußnoten einzusetzen, wobei die Anfangsbuchstaben der Vornamen der zitierten Autoren anzuführen sind. — e) Versuche, die nicht zum Ziele geführt haben, aber für die Erreichung neuer Befunde von Bedeutung sind, werden in Kleindruck wiedergegeben und sind entsprechend zu bezeichnen.

3. Abbildungen sind auf das Notwendigste zu beschränken. Entscheidend für die Frage Bild oder Text ist im Zweifelsfall die Platzersparnis. Kurze, aber erschöpfende Figurenunterschrift erübrigt nochmalige Beschreibung im Text. Die Abbildungsvorlagen sind dem Manuskript auf besonderen Blättern beizugeben, also nicht in das Manuskript aufzunehmen bzw. einzukleben.

4. Die Übersichtlichkeit von Tabellen kann außerordentlich erhöht werden durch geeignete Überschriften sowohl für die ganzen Tabellen als auch für die einzelnen Säulen.

5. Die Arbeiten sollen tunlichst in Maschinenschrift auf einseitig beschriebenen, numerierten Blättern eingesandt werden.

3 8198 313 597 260
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO